COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & C[ie],
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

168000-65

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

TOME DEUX CENT SOIXANTIÈME

JANVIER 1965

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1965

ÉTAT DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

AU 1er JANVIER 1965.

SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES

SECTION Ire. — *Géométrie.*

MM.

JULIA (*Gaston*-Maurice), G. O. ❋, ✠.
MONTEL (*Paul*-Antoine), G. O. ❋.
DENJOY (*Arnaud*), C. ❋.
GARNIER (Édouard-Louis-Marie-*René*), O. ❋.
FRÉCHET (René-*Maurice*), O. ❋.
LÉVY (*Paul*-Pierre), C. ❋.

SECTION II. — *Mécanique.*

VILLAT (*Henri*-René-Pierre), C. ❋.
CAQUOT (*Albert*-Irénée), G. C. ❋, ✠.
BEGHIN (*Henri*), C. ❋.
ROY (Paul-Mary-Ferdinand-*Maurice*), C. ❋.
LERAY (*Jean*), O. ❋.
LICHNEROWICZ (*André*-Léon-Jean-Maurice), O. ❋.

SECTION III. — *Astronomie.*

MAURAIN (*Charles*), G. O. ❋.
FAYET (*Gaston*-Jules), O. ❋.
DANJON (*André*-Louis), G. O. ❋, ✠.
COUDER (*André*-Joseph-Alexandre), O. ❋.
COULOMB (*Jean*-Marie-François-Joseph), C. ❋.
LALLEMAND (*André*), C. ❋.

SECTION IV. — *Géographie et Navigation.*

BARRILLON (*Émile-Georges*), G. O. ❋.
POIVILLIERS (*Georges*-Jean), C. ❋, ✠.
TARDI (*Pierre*-Antoine-Ernest), C. ❋, ✠.
BRARD (*Roger*-Émile-Marie), C. ❋.
BOURCART (*Jacques*-Paul), O. ❋, ✠, ✠, ✠.
GOUGENHEIM (*André*), G. O. ❋.

SECTION V. — *Physique*.

MM.
LEPRINCE-RINGUET (*Louis*-Marie-Edmond), C. ✵.
PERRIN (*Francis*-Henri-Jean-Siegfried), C. ✵.
TRILLAT (*Jean-Jacques*-Marie-Joseph), C. ✵.
LECOMTE (*Jean*), O. ✵.
LAVAL (*Jean*-Baptiste), O. ✵, ☩.
KASTLER (*Alfred*-Henri-Frédéric), O. ✵.

SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES.

SECTION VI. — *Chimie*.

DELÉPINE (Stéphane-*Marcel*), C. ✵.
PASCAL (*Paul*-Victor-Henri), G. O. ✵.
DUFRAISSE (*Charles*-Robert), C. ✵.
CHAUDRON (*Georges*-Léon), C. ✵, ☩.
CHAMPETIER (*Georges*-Hippolyte), O. ✵.
ROCHE (*Jean*-Casimir-Henri-Hilaire), C. ✵.

SECTION VII. — *Minéralogie et Géologie*.

GRANDJEAN (*François*-Alfred), O. ✵.
PRUVOST (*Pierre*-Eugène-Marie-Joseph), O. ✵.
PIVETEAU (Jacques-Honoré-*Jean*-Marie), O. ✵.
WYART (*Jean*-Léon), O. ✵.
ARAMBOURG (Louis-Joseph-*Camille*), O. ✵, ☩.
ORCEL (*Jean*-François) O. ✵, ☩.

SECTION VIII. — *Botanique*.

SOUÈGES (Etienne-Charles-*René*), O. ✵.
HEIM (*Roger*-Jean), C. ✵, ☩.
HUMBERT (Jean-*Henri*), O. ✵, ☩.
PLANTEFOL (*Lucien*), O. ✵, ☩.
GAUTHERET (*Roger*-Jean), ✵, ☩.
....

SECTION IX. — *Zoologie*.

WINTREBERT (*Paul*-Marie-Joseph), O. ✵.
GRASSÉ (*Pierre*-Paul), O. ✵.

MM.
FAURÉ-FREMIET (*Emmanuel*), O. ❋.
WOLFF (*Étienne*-Charles), O. ❋.
MILLOT (*Jacques*), O. ❋.
....

SECTION X. — *Économie rurale.*

LEMOIGNE (*Maurice*-Auguste), C. ❋.
DUJARRIC DE LA RIVIÈRE (Auguste-*René*), C. ❋, ✠.
FABRE (*René*-Jean-Marie), C. ❋.
BRESSOU (*Clément*-Jean-Pierre-François-Emmanuel), O. ❋, ✠.
FONTAINE (*Maurice*-Alfred), O. ❋.
PRÉVOT (*André*-Romain), O. ❋.

SECTION XI. — *Médecine et Chirurgie.*

BINET (*Léon*-René), G. C. ❋, ✠.
ALLAINES (*François*-Louis-Paul DE GAUDART D'), G. O. ❋, ✠.
DEBRÉ (*Robert*-Anselme), G. C. ❋, ✠.
TURPIN (*Raymond*-Alexandre), C. ❋, ✠, ✠.
BÉNARD (*Henri*-Auguste), C. ❋, ✠.
CORDIER (Jean-*Gaston*), C. ❋, ✠.

SECRÉTAIRES PERPÉTUELS.

BROGLIE (*Louis*-Victor-Pierre-Raymond, duc DE), G. C. ❋, pour les Sciences mathématiques et physiques.

COURRIER (Marie-Jules-Constant-*Robert*), C. ❋, ✠, pour les Sciences chimiques et naturelles.

ACADÉMICIENS LIBRES.

DUCLAUX (*Jacques*-Eugène), O. ❋, ✠
TRÉFOUËL (*Jacques*-Gustave-Marie), G. O. ❋.
LACASSAGNE (*Antoine*-Marcellin-Bernard), C. ❋.
DASSAULT (Darius-*Paul*), G. C. ❋, ✠, ✠.
LÉPINE (*Pierre*-Raphaël), O. ❋.

MM.
MOUREU (*Henri*-Bertrand-Vincent), O. ✻.
FESSARD (*Alfred*-Eugène), O. ✻.
MONOD (André-*Théodore*), O. ✻.
HALPERN (Bernard), ✻.
LUCAS (*René*-Auguste), O. ✻.

MEMBRES NON RÉSIDANTS.

CAMICHEL (*Charles*-Moïse), C. ✻, au Cap Dorat, par Lavaur (Tarn).
SERGENT (Étienne-Louis-Marie-*Edmond*), G. O. ✻, ✠, à Paris.
DUPOUY (*Gaston*-Léopold, C. ✻, à Toulouse.
NÉEL (*Louis*-Eugène-Félix), C. ✻, ✠, à Grenoble.
ESCANDE (*Léopold*-Charles-Marie-Jean-Baptiste), C. ✻, à Toulouse.
MALLEMANN (*René*-Jean-Gérard-Henri DE), O. ✻, à Ingrandes-sur-Loire (Maine-et-Loire).
VANDEL (*Albert*-Pôl-Marie), O. ✻, à Toulouse.
MORET (*Léon*-Marie-Louis), C. ✻, ✠, à Grenoble.
MILLOUX (Paul-*Henri*), O. ✻, à Caudéran (Gironde).
DUFAY (*Jean*-Claude-Barthélemy), O. ✻, à Saint-Genis-Laval (Rhône).
POLICARD (*Albert*), C. ✻, ✠, à Villerest (Loire).
DANGEARD (*Pierre*-Jean-Louis), O. ✻, ✠, à Bordeaux.

APPLICATIONS DE LA SCIENCE A L'INDUSTRIE.

DARRIEUS (*Georges*-Jean-Marie-Eugène), C. ✻, ✠, à Houilles (Seine-et-Oise).
PARODI (*Hippolyte*), C. ✻, ✠, à Paris.
PERRIN (*René*-Marie-Victor), C. ✻, à Paris.
LÉAUTÉ (*André*-Pierre-Marcel), C. ✻, ✠, à Paris.
VELLUZ (*Léon*-Antoine), O. ✻, à Paris.
PONTE (*Maurice*-Jules-Henry), C. ✻, à Paris.

ASSOCIÉS ÉTRANGERS.

RUSSELL (Sir Edward *John*), à Woodstock, Oxon (Angleterre).
RAMAN (Sir *Chandrasekhara Venkata*), à Bangalore (Indes).
KARRER (*Paul*), O. ✻, à Zurich (Suisse).
SIEGBAHN (Karl *Manne* Georg), C. ✻, à Stockholm.
BRAGG (Sir William *Lawrence*), à Londres.
WAKSMAN (*Selman* Abraham), C. ✻, à New Brunswick (New Jersey).

MM.
BERNSTEIN (*Serge*), à Moscou.
HOUSSAY (*Bernardo* Alberto), C. ❋, à Buenos Aires.
HOLMES (*Arthur*), à Londres.
COURNAND (*André*-Frédéric), O. ❋, ✠, à New York.
SIERPINSKI (*Waclaw*), C. ❋, à Varsovie.
OORT (*Jan Hendrik*), à Leiden (Pays-Bas).
CHAIN (*Ernst Boris*), C. ❋, à Rome.
LEFSCHETZ (*Salomon*), à Princeton (New Jersey).
DIRAC (*Paul*-Adrien-Maurice), à Cambridge (Angleterre).
SWINGS (*Pol*-Félix-Ferdinand), à Esneux (Belgique).
BOVET (*Daniel*), ❋, à Rome.
DRYDEN (*Hugh*-Latimer), à Washington.
NATTA (*Giulio*), à Milan.
....

CORRESPONDANTS.

SCIENCES MATHÉMATIQUES ET PHYSIQUES.

SECTION Ire. — *Géométrie* (10).

NÖRLUND (*Niels Erik*), C. ❋, à Copenhague.
VINOGRADOV (*Ivan* Matveevitch), à Moscou.
POLYA (*George*), à Palo Alto (Californie).
SIEGEL (*Carl* Ludwig), à Göttingen (Allemagne).
MORSE (Harold *Marston*), ❋, ✠, à Princeton (New Jersey).
LITTLEWOOD (*John* Edensor), à Cambridge (Angleterre).
ANTOINE (*Louis*-Auguste), G. O. ❋, à Rennes.
....
....
....

SECTION II. — *Mécanique* (10).

THIRY (*René*-Paul-Eugène), O. ❋, à Malakoff (Seine).
BOULIGAND (*Georges*-Louis), O. ❋, à Paris.
TIMOSHENKO (*Stephen*), à Palo Alto (Californie).
TAYLOR (Sir *Geoffrey Ingram*), à Cambridge (Angleterre).
COLONNETTI (*Gustavo*), O. ❋, à Turin.

MM.
KAMPÉ DE FÉRIET (Marie-*Joseph*), O. ❋, à Lille.
VAN DEN DUNGEN (*Frans* Henri Antoine), à Bruxelles.
MAZET (*Robert*-Jean-Sosthène), ❋, à Sceaux.
. . . .
. . . .

SECTION III. — *Astronomie* (10).

BOSLER (*Jean*), O. ❋, à Marseille.
HERTZSPRUNG (*Ejnar*), à Tølløse (Danemark).
SHAPLEY (*Harlow*), à Peterborough (New Hampshire).
DAUVILLIER (*Alexandre*-Henri-Georges), ❋, à Bagnères (Hautes-Pyrénées).
LINDBLAD (*Bertil*), à Saltsjöbaden (Suède).
AMBARTSUMIAN (*Victor* Amazaspovitch), à Burakan (Arménie).
FEHRENBACH (*Charles*), ❋ ✠, à Marseille.
DESSENS (*Henri*-Jean-Joseph), ❋, à Labarthe Inard (Haute-Garonne).
NICOLET (*Marcel*), à Bruxelles.
DELHAYE (*Jean*-Robert-Émile), à Paris.

SECTION IV. — *Géographie et Navigation* (10).

VENING MEINESZ (*Felix Andries*), à Amersfoort (Pays-Bas).
POISSON (Victor-Marie-Augustin-*Charles*), O. ❋, ✠, à Tananarive (Madagascar).
KOCH (*Lauge*), O. ❋, à Copenhague.
ROUCH (*Jules*-Alfred-Pierre), O. ❋, ✠, à Monte-Carlo.
HAVELOCK (Sir *Thomas Henry*), à Newcastle on Tyne (Angleterre).
LAMBERT (*Walter Davis*), à Canaan (Connecticut).
PÉLISSIER (*Léon*-Alexandre-Melchior), C. ❋, à Sanary-sur-Mer (Var).
COUTAGNE (*Aimé*), ❋, à Saint-Genis-Laval (Rhône).
LAGRULA (*Jean*-Louis), ❋, ✠ à Alger.
. . . .

SECTION V. — *Physique* (10).

HULUBEI (*Horia*), O. ❋, à Bucarest.
FORTRAT (*René*-Lucien), O. ❋, à Grenoble.
BLACKETT (*Patrick* Maynard Stuart), à Londres.
ANDRADE (Edward Neville *da Costa*), ❋, à Londres.
WEISSKOPF (*Victor* Frederick), à Cambridge (Massachusetts).
SKOBELTZYNE (*Dmitry* Vladimirovitch), à Moscou.

MM.
ROUSSET (*Auguste*), ✻, à Bordeaux.
VAN VLECK (*John Hasbrouck*), à Cambridge (Massachusetts).
PÉREY (Mlle *Marguerite*), O. ✻, à Strasbourg.
DEJARDIN (*Georges*-Louis-Charles-Léon), O. ✻, à Lyon.

SCIENCES CHIMIQUES ET NATURELLES.

SECTION VI. — *Chimie* (10).

LOCQUIN (Émile-*René*), ✻, à Lyon.
ROBINSON (Sir *Robert*), C. ✻, à Londres.
BRINER (*Émile*), ✻, à Genève.
CORNUBERT (*Raymond*-Alexandre-Louis), O. ✻, à Montpellier.
MOUSSERON (*Max*-Jean), ✻, à Montpellier.
TIAN (*Albert*), O. ✻, à Marseille.
PRETTRE (*Marcel*-Jules), O. ✻, à Villeurbanne (Rhône).
VEIBEL (*Stig* Erik), à Copenhague.
PACAULT (*Adolphe*), à Leognan (Gironde).
....

SECTION VII. — *Minéralogie et Géologie* (10).

FOURMARIER (*Paul* Frédéric Joseph), ✻, à Liège (Belgique).
PAULING (*Linus* Carl), à Santa Barbara (Californie).
BESAIRIE (*Henri*-Michel-Édouard), O. ✻, à Tananarive (Madagascar).
ROYER (*Louis*-Michel), O. ✻, à Marseille.
READ (*Herbert Harold*), à Londres.
COLLIGNON (*Maurice*-Jules-Marie), C. ✻, ✠, à Moirans (Isère).
STILLE (*Hans*), à Hanovre (Allemagne).
ROUBAULT (*Marcel*-Édouard), O. ✻, à Nancy.
CASTERAS (*Marcel*-Paul-Aimé), ✻, à Toulouse.
KOZLOWSKI (*Roman*), à Varsovie.

SECTION VIII. — *Botanique* (10).

BOULY DE LESDAIN (*Maurice*-Léopold-Joseph), à Lille.
EMBERGER (*Louis*-Marie), O. ✻, à Montpellier.
MELIN (Johannes Botvid *Elias*), à Upsal (Suède).
WENT (*Frits* Warmott), à Saint-Louis (Missouri).
MARTENS (*Pierre* Édouard), à Louvain (Belgique).
FERNANDES (*Abilio*), à Coïmbra (Portugal).
TAYLOR (*William Randolph*), à Ann Arbor (Michigan).

MM.
CORSIN (Pierre-Marie, dit *Paul*), ❋, ♕, à Lille.
. . . .
. . . .

SECTION IX. — *Zoologie* (10).

BEAUCHAMP (Charles-Alfred-*Paul* MARAIS DE), ♕, à Paris.
HUXLEY (Sir *Julian* Sorell), à Londres.
BEER (Sir *Gavin* Rylands DE), ❋, à Londres.
BRIEN (*Paul* Louis Philippe), à Bruxelles.
POISSON (*Raymond*-Alfred), O. ❋, à Rennes.
BOSCHMA (*Hilbrand*), à Leiden (Pays-Bas).
HEIM DE BALSAC (*Henri*-Frédéric-Jules-Victor), ❋, à Lille.
ARON (*Max*), C. ❋, à Strasbourg.
. . . .
. . . .

SECTION X. — *Économie rurale* (10).

WALLACE (*Thomas*), à Bristol (Angleterre).
PALLMANN (*Hans* Adolf), à Zurich (Suisse).
FLÜCKIGER (*Gottlieb*), à Berne (Suisse).
JORET (François-Louis-*Georges*-Jules), O. ❋, à Amiens.
MIÈGE (*Émile*), O. ❋, ♕, à Rabat (Maroc).
CURASSON (*Georges*-Maurice-Charles), O. ❋, à Poligny (Jura).
GAUSSEN (*Henri*-Marcel), O. ❋, à Toulouse.
LUNDEGÅRDH (*Henrik* Gunnar), à Penningby (Suède).
KÜHNHOLTZ-LORDAT (Marie-Ernest-Frédéric-*Georges*), O. ❋, ♕, à Montpellier.
WILLEMS (*René*-Alexandre-Jean-Hubert-Gérard), à Uccle Bruxelles.

SECTION XI. — *Médecine et Chirurgie* (10).

ADRIAN (*Edgar Douglas*, Lord), ❋, à Cambridge (Angleterre).
HEYMANS (*Corneille* Jean François), à Gand (Belgique).
MOURIQUAND (*Georges*-Émile-Jean-Achille-Paul), O. ❋, à Saint-Rambert-L'Ile-Barbe (Rhône).
HERMANN (*Henri*-Xavier), C. ❋, ♕, à Lyon.
GIRAUD (Raoul-*Gaston*), C. ❋, ♕, à Montpellier.
SANTY (*Paul*-Eugène), C. ❋, à Lyon.
BREMER (*Frédéric*), à Bruxelles.
VERNEJOUL (*Robert* DE), C. ❋, ♕, ♕, à Marseille.
. . . .
. . . .

SECTION XII. — *Section des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie* (10).

MM.

WESTGREN (*Arne* Fredrik), à Stockholm.
BRONK (*Detlev* Wulf), à New York.
TIMMERMANS (*Jean* Émile Charles), à Boitsfort (Belgique).
TISELIUS (*Arne* Wilhelm Kaurin), C. ❋, à Uppsala (Suède).
ZERNIKE (*Frits*), O. ❋, à Groningen (Pays-Bas).
HEDVALL (Johan *Arvid*), à Göteborg (Suède).
STAUDINGER (*Hermann*), à Freiburg im Breisgau (Allemagne).
DHAR (*Nil Ratan*), à Allahabad (Inde).
. . . .
. . . .



COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 4 JANVIER 1965.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS PUIS DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

M. **Georges Poivilliers**, Président, fait connaître à l'Académie l'état où se trouve l'impression des Recueils qu'elle publie et les changements survenus parmi les Membres, les Associés étrangers et les Correspondants pendant le cours de l'année 1964.

État de l'impression des Recueils de l'Académie au 1er *janvier* 1965.

Comptes rendus des séances de l'Académie. — Le tome 256 (1er semestre 1963) est mis en distribution au cours de cette séance.

La Table du tome 257 (2e semestre de 1963) est sur le point de paraître.

Les Tables des tomes 258 et 259 (1er et 2e semestres 1964) sont en préparation.

Les fascicules hebdomadaires de 1964 ont paru régulièrement.

Le volume des Tables générales pour la période 1941-1955 (*Auteurs*) a été mis en distribution.

Notices et discours. — Le tome 4 est paru et mis en distribution.

Procès-verbaux des séances de l'Académie des Sciences, tenues depuis la fondation de l'Institut jusqu'au mois d'août 1835.

Un volume de Tables générales est à l'impression.

Annuaire de l'Académie. — L'Annuaire pour 1965 a paru; il est mis en distribution au cours de la présente séance.

Membres décédés depuis le 1er janvier 1964.

Section de Zoologie. — M. **Louis Fage**, le 28 mai, à Dijon.

Section de Botanique. — M. **Raoul Combes**, le 27 février, à Paris.

Associés étrangers. — M. **Alfred Blalock**, le 15 septembre, à Baltimore, U. S. A.

Membres élus depuis le 1er janvier 1964.

Section de Géométrie. — M. **Paul Lévy**, le 20 avril, en remplacement de M. **Jacques Hadamard**, décédé.

Section de Physique. — M. **Alfred Kastler**, le 2 mars, en remplacement de M. **Gustave Ribaud**, décédé.

Académiciens libres. — M. **Bernard Halpern**, le 24 février, en remplacement de M. **Camille Gutton**, décédé.

— M. **René Lucas**, le 8 juin, en remplacement de M. **Louis Hackspill**, décédé.

Membres non résidants. — M. **Pierre Dangeard**, le 17 février, en remplacement de M. **Émile Guyénot**, décédé.

Associés étrangers. — M. **Pol Swings**, le 20 janvier, en remplacement de M. **Niels Bohr**, décédé.

— M. **Daniel Bovet**, le 20 janvier, en remplacement de M. **David Keilin**, décédé.

M. **Hugh Dryden**, le 25 mai, en remplacement de M. **Théodore de Kármán**, décédé.

— M. **Giulio Natta**, le 25 mai, en remplacement de M. **Ernst Gäumann**, décédé.

Membres à remplacer.

Section de Zoologie. — M. **Louis Fage**, mort à Dijon, le 28 mai 1964.

Section de Botanique. — M. **Raoul Combes**, mort à Paris, le 27 février 1964.

Associés étrangers. — M. **Alfred Blalock**, mort à Baltimore, le 15 septembre 1964.

Correspondants décédés depuis le 1er janvier 1964.

Pour la Section de Chimie. — M. **Hans von Euler-Chelpin**, le 7 novembre, à Stockholm.

Pour la Section de Botanique. — M. **Paul Fournier**, le 20 mai, à Poinson-les-Grancey (Haute-Marne).

Pour la Section de Zoologie. — M. **Umberto d'Ancona**, le 24 août, à Marina Romea (Ravenne).

Pour la Section de Médecine et Chirurgie. — M. **Paul Remlinger**, le 9 mars, à Tanger.

Pour les Divisions des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie. — M. **Gino Cassinis**, le 13 janvier, à Rome.

Correspondants élus depuis le 1er janvier 1964.

Pour la Section d'Astronomie. — M. **Henri Dessens**, le 10 février, à Labarthe Inard, en remplacement de M. **Otto Struve**, décédé.

— M. **Marcel Nicolet**, le 10 février, à Bruxelles, en remplacement de M. **Jean Dufay**, élu Membre non résidant.

— M. **Jean Delhaye**, le 25 mai, à Besançon, en remplacement de M. **Pol Swings**, élu Associé étranger.

Pour la Section de Chimie. — M. **Adolphe Pacault**, le 4 mai, à Bordeaux, en remplacement de M. **Jean-Lucien Andrieux**, décédé.

Pour la Section de Minéralogie et Géologie. — M. **Marcel Casteras**, le 13 avril, à Toulouse, en remplacement de M. **André Duparque**, décédé.

— M. **Roman Kozlowski**, le 13 avril, à Varsovie, en remplacement de M. **Bernhard Peyer**, décédé.

Pour la Section d'Économie rurale. — M. **René Willems**, le 3 février, à Bruxelles, en remplacement de M. **Erich Tschermak von Seysenegg**, décédé.

Correspondants à remplacer.

Pour la Section de Géométrie. — M. **Erhard Schmidt**, mort à Berlin-Steglitz, le 6 décembre 1959.

— M. **Waclaw Sierpinski**, élu associé étranger, le 5 décembre 1960.

— M. **Salomon Lefschetz**, élu associé étranger, le 20 mai 1963.

Pour la Section de Mécanique. — M. **Dmitri Riabouchinsky**, mort à Paris, le 22 août 1962.

— M. **Hugh Dryden**, élu associé étranger, le 25 mai 1964.

Pour la Section de Géographie et Navigation. — M. **Théodore Monod**, élu académicien libre, le 25 novembre 1963.

Pour la Section de Chimie. — M. **Hans von Euler-Chelpin**, mort à Stockholm, le 7 novembre 1964.

Pour la Section Botanique. — M. **Pierre Dangeard**, élu Membre non résidant, le 17 février 1964.

— M. **Paul Fournier**, mort à Poinson-les-Grancey (Haute-Marne), le 20 mai 1964.

Pour la Section de Zoologie. — M. **Albert Policard**, élu membre non résidant, le 24 juin 1963.

M. **Umberto d'Ancona**, mort à Marina Romea (Ravenne), le 24 août 1964.

Pour la Section de Médecine et Chirurgie. — M. **Israël Holmgren**, mort à Stockholm, le 20 septembre 1961.

— M. **Paul Remlinger**, mort à Tanger, le 9 mars 1964.

Pour les Divisions des Académiciens libres et des Applications de la science à l'industrie. — M. **Marcel Dehalu**, mort à Liège, Belgique, le 15 juin 1960.

— M. **Gino Cassinis**, mort à Rome, le 13 janvier 1964.

M. **Georges Poivilliers**, Président sortant, s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

Dans quelques instants je vais quitter ce fauteuil présidentiel, le seul fauteuil d'ailleurs de notre Académie, pour reprendre ma place dans le rang et participer avec mes voisins au bruit de fond inhérent aux échanges de vues de nos conversations particulières.

Durant cette année, qu'un hasard cyclique a marqué d'une double présidence, j'ai appris beaucoup sur la vie de notre Compagnie et sur celle de l'Institut dont elle est partie intégrante. J'ai pu apprécier l'ampleur de la tâche imposée à nos deux Secrétaires perpétuels par les liaisons administratives et financières qui rattachent l'Institut à ses cinq Académies.

Parmi celles-ci, la nôtre se place en tête, à la fois par le nombre de ses membres titulaires, qui est plus que le double de chacune des quatre autres, et par la richesse de ses fondations destinées à alimenter les prix qu'elle décerne. Le montant de ceux-ci dépassait cette année 730 000 F, plusieurs étant supérieurs à 10 000 et deux d'entre eux, le prix « Cognacq-Jay Samaritaine » et celui du « Centenaire du Crédit Lyonnais » atteignent chacun 150 000 F. Pour cette année 1965, j'ai le plaisir de vous annoncer que celui de la Samaritaine sera porté à 200 000 F, soit 20 millions de francs anciens.

Mais l'activité de notre Académie ne se borne pas à la seule distribution de récompenses. Il en est une autre très importante, celle de la présentation des Notes destinées à être insérées dans les *Comptes rendus* hebdomadaires de nos séances. Leur nombre cette année, dépasse 3 000, ce qui fait une moyenne d'une soixantaine par séance, ce nombre étant parfois supérieur à la centaine. Je ne reviendrai pas sur le cri d'alarme que j'avais poussé l'an dernier en prenant la présidence, je signalais que l'insertion de quelques Notes d'un caractère scientifique insuffisant risquait de compromettre le renom de notre Compagnie. Vous avez réagi en vous montrant plus sévères, 90 Notes ont été refoulées cette année par les soins des Secrétaires perpétuels, il y en avait eu 42 seulement en 1963 et j'ignore le nombre de celles que vous refusez vous-mêmes directement.

Au début de cette année je disais que nous avions sollicité des Pouvoirs publics d'être appelés à donner notre avis sur les questions qui ont trait à la vie scientifique et technique de notre pays. Une importante réforme de l'enseignement est en voie d'élaboration, trois Commissions d'étude ont été formées, une concerne les programmes de l'enseignement du second degré, deux autres les enseignements supérieurs. Parmi les membres de ces commissions, nommés à titre personnel par M. le Ministre de l'Éducation nationale, dont les noms ont parus dans la presse, on relève ceux de quatre de nos Confrères, deux sur les 19 membres de la Commission des Instituts de formation technique supérieure et deux sur les 23 membres de la Commission des enseignements scientifiques et littéraires des Facultés. Nous devrons certainement suivre attentivement l'élaboration de cette réforme.

Au cours de l'année qui vient de s'écouler notre liaison avec les Pouvoirs publics s'est concrétisée par la transmission à divers Ministres et même à M. le Premier Ministre d'un certain nombre de vœux adoptés après discussion en Comité secret. Vœux relatifs à la conservation de la forêt de Fontainebleau, au maintien de l'échelle du 1/20 000 pour l'édition en couleurs de la carte de base de la France, au développement de l'enseignement de la Biochimie, au développement de la Recherche scientifique, à la protection des Cervidés dans la région du Sud-Ouest de la France, aux dangers de certaines méthodes de démoustication du territoire.

Tous les vœux que nous formulons sont adressés par lettre aux Ministres intéressés. Ceux-ci, qui ne peuvent les étudier personnellement à fond, les transmettent parfois pour obtenir les éléments de réponse à celui de leurs services qui est mis en cause. Le vœu risque de ne pas être pris en considération. Ne pourrait-on envisager que nos vœux soient présentés personnellement aux Ministres par une délégation de notre Académie. Cette délégation pourrait alors exposer les raisons qui ont présidé à l'élaboration du vœu et mettre l'accent sur son intérêt national. Nous y gagnerions de nous faire mieux connaître des Pouvoirs publics que par des Notes fatalement brèves, arrivant noyées dans un volumineux courrier. Je ne pense pas qu'étant donné le prestige de notre Académie, un seul Ministre puisse refuser de recevoir et d'entendre pendant une quinzaine de minutes, une telle délégation.

Mon cher Confrère, Jacques Tréfouël, à la première séance de l'année 1964, je vous invitais à prendre place à ma droite sur cette estrade, notre Académie venait de vous élever à la vice-présidence. Je rappelais votre titre de directeur de l'Institut Pasteur, et l'importance de vos découvertes qui ont permis des guérisons spectaculaires : pneumonie, érèsipèle, fièvre puerpérale, certaines formes de méningite, ainsi que le blanchiment des lépreux.

Aujourd'hui, malgré l'abandon récent de vos charges directoriales, vous demeurez pour tous vos amis, le directeur de l'Institut Pasteur, car votre nom lui reste indissolublement attaché. C'est dans ses laboratoires que vous avez commencé votre carrière de chimiste, modifiant les molécules, créant des isomères jouissant de qualités thérapeutiques différentes, l'un par exemple, agissant sur la syphilis, l'autre sur la maladie du sommeil. Puis avec Mme Tréfouël, vous vous êtes orientés sur la chimiothérapie antibactérienne, et ce fut la découverte des sulfamides qui ont permis de sauver des millions de vies humaines.

Sous votre impulsion de directeur, ce prestigieux établissement scientifique a continué son développement : création de filiales, fondation d'instituts hors de la Métropole, création d'une usine moderne pour la fabrication des vaccins antipoliomyélitiques, construction de laboratoires à Paris en vue de travaux sur la fièvre jaune et sur les virus, etc.

Vous honorez notre Académie comme vous avez honoré l'Institut Pasteur et nul ne peut douter du plein succès de votre présidence qui préparera l'année du tricentenaire de notre Académie.

Nul non plus ne peut douter du succès de Maurice Roy, que vous allez appeler près de vous et qui aura la charge de présider en 1966, cette si importante manifestation du souvenir.

Et maintenant, il me reste mes chers Confrères, à vous exprimer ma gratitude pour votre bienveillance et la confiance que vous m'avez accordée.

En prenant la Présidence, M. JACQUES TRÉFOUËL s'exprime en ces termes :

MES CHERS CONFRÈRES,

Notre Académie des Sciences jouit dans le monde entier d'un prestige unique, celui d'une grande dame auréolée de trois siècles de gloire et qui poursuit son chemin avec une autorité immuable, une compétence devant laquelle chacun s'incline. En être le président durant une année représente un honneur très grand : je le dois à l'ancienneté et à l'unanimité de vos suffrages; je vous en remercie profondément. C'est avec toute ma foi que j'assumerai les fonctions que vous avez bien voulu me confier et qui seront fort allégées par les aides incomparables que je rencontrerai autour de moi.

Avant de les préciser, je voudrais redire à M. Georges Poivilliers ma reconnaissance pour l'exemple qu'il n'a cessé d'être pour moi tout au long de l'année 1964; travailler auprès de lui a représenté un véritable privilège et ce n'est pas sans tristesse que je vois s'éloigner quelque peu ce grand Centralien qu'ont rendu célèbre, entre autres, ses travaux de photogrammétrie aérienne.

A mes côtés voici maintenant M. Maurice Roy qui fut professeur de mécanique à l'École Nationale des Ponts et Chaussées avant d'être professeur à cette École Polytechnique dont il avait été un brillant élève. Si l'on examine quelques-uns des sujets abordés, dès avant 1935, par M. Maurice Roy, il est aisé de conclure qu'il fut un véritable précurseur thermodynamique et mécanique des fluides, mécanique de l'aviation aboutissant à une théorie générale du monoplan; études comparatives entre avions classiques et engins à voilures tournantes permettant de mettre en évidence l'intérêt d'avenir de l'hélicoptère; description des possibilités de réalisation des torpilles volantes mues par des moteurs suralimentés et par hélices téléguidées lancées par aéronef-ascenseurs; discussion du problème de la propulsion par réaction avec utilisation de l'air extérieur, c'est-à-dire des « réacteurs ». Tous ces travaux expliquent l'unanimité des suffrages avec laquelle vous venez d'élire M. Maurice Roy, vice-président de l'Académie des Sciences.

Il y pourra, désormais, comme nous tous, apprécier la valeur de l'assistance donnée par nos Secrétaires archivistes honoraires, M. et Mme Gauja et par leurs successeurs, M. Jean Baudot, chef du secrétariat et son adjoint, M. Yves Barthélemy.

Il faut avoir suivi de près, comme je l'ai fait durant l'année dernière, la tâche assumée par nos deux Secrétaires perpétuels, le Duc Louis de Broglie et le Professeur Robert Courrier, pour comprendre la diversité et l'ampleur des problèmes qui leur sont posés et pour apprécier la clairvoyance avec laquelle ils agissent en toutes circonstances. Il reste à expli-

quer comment il leur est possible de poursuivre avec la même énergie leurs propres travaux scientifiques et cette activité au sein de l'Académie, permettez-moi de les assurer de mon admiration pour la continuité d'une œuvre devant laquelle toute idée de suggestion nouvelle me paraît assez présomptueuse.

Mais c'est un acte traditionnel que le président entrant fasse part des quelques idées qu'a pu lui inspirer sa participation plus intime à la vie de notre Académie des Sciences.

Celle-ci vient de pratiquer la décentralisation en décidant que les scientifiques habitant la province pourraient être désormais élus non plus seulement Membres correspondants mais bien Membres titulaires à toutes les Sections. L'intérêt de leur présence fréquente à nos séances est, dès lors, incontestable : il reste à faciliter leurs déplacements.

L'Académie italienne des Quarante, qui s'est trouvée placée devant un problème analogue, a réussi à obtenir que soit remis à chaque Membre nouvellement élu un titre de circulation sur le réseau ferroviaire aboutissant à Rome. Nos Secrétaires perpétuels ont pensé que le même geste accompli par les chemins de fer français serait tout à fait souhaitable. MM. de Broglie et Courrier n'ont pas hésité à aller entretenir M. le Premier Ministre de cette possibilité et l'accueil qu'ils en ont reçu tout récemment leur permet d'espérer que la question sera résolue selon leur vœu. Ce serait un nouveau succès et nous félicitons chaleureusement nos Secrétaires perpétuels de leur initiative. Le Ministre des Transports a déjà été saisi de cette question par M. le Président du Conseil.

Dans un tout autre ordre d'idée, nous aimerions satisfaire nos quelques confrères qui déplorent le retard avec lequel débutent certaines de nos séances; c'est qu'il s'agit, dans ce cas, d'une prolongation des Commissions dont l'importance est connue de tous. Je ne pense pas que la solution de reporter à 15 h 15 m l'ouverture des séances obtienne beaucoup de suffrages; bien des membres de l'Académie ne sont pas opposés à ce court répit qui leur permet de commencer de très utiles échanges d'idées, soit entre eux, soit avec les nouveaux candidats qu'ils ont à juger avant leur élection éventuelle : les rendez-vous qu'ils leur donnent pourraient peut-être, de préférence, être envisagés pour ces débuts d'après-midi ? Ceci n'est qu'une simple suggestion car il faut compter avec les difficultés d'horaires dont la vie d'un savant est accablée.

Nous venons de soulever le problème des nouveaux candidats à l'élection. Leur nombre ne peut que croître étant donné que l'aide gouvernementale est de plus en plus largement acquise à la Recherche scientifique dont l'importance est primordiale pour notre pays. Mais élargir les cadres, augmenter encore le nombre des élus ne risque-t-il pas de diminuer le prestige de l'Académie des Sciences, de perturber un équilibre qui a fait ses preuves depuis de longues années. La modification du nombre des

représentants par discipline ou la participation nouvelle d'électroniciens, par exemple, ne pourrait être envisagée qu'avec le concours des Sections.

Un des problèmes les plus complexes qui nous soient posés est évidemment celui qui a trait aux *Comptes rendus*. Quelle doit être leur importance ? Doivent-ils être reçus dans leur intégralité ou peut-on envisager leur publication partielle ? Certains savants hésitent devant l'envahissement progressif de leur bibliothèque par une publication dont une grande partie est étrangère à leur activité. Il semblait difficile d'ignorer cette préoccupation et de ne pas chercher à accéder à ce désir de scinder la publication. Mais ne fallait-il pas aussi redouter cette éventualité ? Une solution a été adoptée par l'Académie des Sciences. A partir de 1966, les *Comptes rendus* seront présentés chaque semaine en quatre fascicules : Sciences mathématiques, Sciences physiques, Sciences chimiques et Sciences biologiques. Naturellement, comme par le passé, les abonnements pourront être souscrits pour la totalité; mais il sera possible de ne s'abonner qu'à un ou plusieurs fascicules. Nous souhaitons vivement que la première solution recueille la majorité des suffrages car la richesse de documentation de nos *Comptes rendus* est exceptionnelle et les feuilleter, simplement, permet d'acquérir une opinion sur les progrès de la Science en général. Les Notes sont, en effet, l'objet de l'attention vigilante des Membres de notre Académie qui les présentent et qui, bien souvent, discutent avec nos Secrétaires perpétuels de l'opportunité de les accepter ou non; certaines peuvent évidemment être orientées vers des revues plus spécialisées; d'autres risquent de ne point apparaître conformes aux théories en cours; je crois, cependant, qu'étant donnée la vitesse d'évolution de la Science il est préférable de courir le risque de publier ces Notes plutôt que de passer sous silence un travail qui peut se révéler d'avant-garde.

Une autre considération explique le volume grandissant de nos *Comptes rendus*. Depuis que l'État a créé le Ministère que dirige M. Palewski, les sommes imparties à la recherche scientifique ont considérablement augmenté. Il n'est donc pas étonnant que le nombre des chercheurs se soit accru tout comme le nombre de ceux qui désirent publier des Notes ayant le double avantage de paraître rapidement et de bénéficier de la plus large audience. L'extension des *Comptes rendus* est donc inévitable ainsi que l'accroissement considérable du travail que réalisent excellemment, d'une part la Maison Gauthier-Villars, d'autre part nos deux secrétaires de rédaction, MM. Gérard Petiau et Didier Bertrand.

Ce dernier est un fidèle pastorien et il m'est impossible de ne pas évoquer le souvenir de son père, le Professeur Gabriel Bertrand, qui pendant de si longues années, a mis ses remarquables qualités de professeur et d'homme de science au service de l'Université en même temps qu'à celui de la grande Maison que j'ai eu l'honneur de diriger pendant 24 ans. Mon mandat expire alors que je prends place dans ce fauteuil; mais c'est en fervent

pastorien que je maintiendrai les liens exceptionnels qui unissent l'Institut Pasteur et l'Académie des Sciences; ces liens, Louis Pasteur les a forgés avec toute sa puissance; ses disciples les plus marqués ont été accueillis dans cette enceinte avec chaleur. Sept d'entre nous, aujourd'hui encore, ont l'honneur d'être à la fois académiciens et pastoriens et tous nous sommes également fiers de revendiquer l'un et l'autre de ces titres.

Avant de terminer, laissez-moi vous dire combien m'a semblé heureuse votre décision d'attribuer le nouveau prix offert par le Crédit Lyonnais aux responsables de notre *Caravelle*, l'une des gloires les plus pures de notre aviation et cela au moment où MM. Georges Poivilliers et Maurice Roy ont joué ou joueront leur rôle au Bureau de notre Académie, eux dont les travaux ont certainement préparé les voies dans lesquelles œuvrent les hommes qui nous valent de si beaux succès.

Enfin, nous avons enregistré avec une bien vive satisfaction et une grande reconnaissance l'augmentation sensible du Prix Cognacq-Jay qui, à partir de 1965, atteindra la somme de 20 millions d'anciens francs.

Et maintenant, mes chers Confrères, c'est avec confiance et ardeur que nous allons entreprendre un travail qui sera, je l'espère, aussi fructueux que celui des précédentes années.

CORRESPONDANCE.

MM. Émile-Jacques Blum, Pierre Satre, René Dupeyrat adressent des remerciements pour les distinctions accordées à leurs travaux.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. Georges Chaudron s'exprime en ces termes :

Notre collègue, M. Arvid Hedvall, Professeur honoraire à l'Université de Göteborg, Correspondant de notre Académie pour la Section des Applications de la science à l'industrie me prie de présenter à l'Académie un livre qu'il vient d'écrire sur les applications de la chimie à l'archéologie et à la protection des monuments, et intitulé : *Chemie im Dienst der Archäologie Bautecknik Denkmalpflege*.

L'auteur pense que dans les divers domaines de l'archéologie, les connaissances physiques et chimiques peuvent présenter un intérêt tout à fait exceptionnel. Il s'efforce de faciliter et d'approfondir la collaboration entre les archéologues et les chimistes. Son but est d'abord d'exposer aux premiers les connaissances élémentaires de leurs matériaux et ensuite, il désire attirer l'attention des chimistes sur un domaine de recherche encore tout récent, celui de la conservation des monuments et des œuvres

d'art. Le livre du Professeur Hedvall s'adresse également aux architectes et aux constructeurs.

L'auteur insiste tout particulièrement sur les procédés qui doivent être utilisés, non seulement pour la protection des monuments mais également, d'une manière générale, pour la conservation des œuvres d'art. On sait que celles-ci sont dans certains cas l'objet d'altérations qui présentent les caractères de véritables maladies.

Les Mémoires publiés par les Instituts de recherche et les musées n'avaient pas, jusqu'à présent, poussé aussi loin l'application de la chimie dans ces domaines. De nombreux exemples d'applications ont été choisis par l'auteur dans les principales régions du globe et correspondant aux différentes périodes du développement artistique.

M. **Pierre Pruvost** offre en hommage à l'Académie une collection de mémoires multicopiés du Bureau de Recherches Géologiques et Minières à Dakar (Groupe laboratoires : biochimie) : *La solubilisation de l'or par voie bactérienne*, par Mlle Yvette Pares, Mme J. Giraud et MM. R. Martinet et J. Cuper.

M. **Léon Velluz** remettant à l'Académie l'Ouvrage suivant : *Optical Circular Dichroism (Principles, Measurements and Applications)*, par MM. Maurice Legrand, Marc Grosjean et lui-même, s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur d'offrir à l'Académie l'édition en langue anglaise, par *Verlag Chemie* et *Academic Press*, d'un Ouvrage où j'ai décrit, avec mes collaborateurs MM. Legrand et Grosjean, l'ensemble des travaux effectués dans notre laboratoire sur la mesure du dichroïsme circulaire optique et sur l'emploi méthodique de cette détermination dans le cheminement des synthèses stéréospécifiques.

En nous appuyant sur les résultats obtenus dans nos recherches, nous soulignons dans ce livre l'importance et l'intérêt d'une nouvelle constante physique qui fournit au chimiste organicien des résultats fondamentaux.

Tandis qu'au début de nos études dans ce domaine, on n'observait aucune publication sur le phénomène de dichroïsme, découvert cependant en 1896 par notre éminent et regretté Confrère *Aimé Cotton*, c'est par plusieurs dizaines qu'apparaissent aujourd'hui les travaux utilisant l'appareillage que nous avons eu la bonne fortune de décrire et de réaliser en 1960, à l'occasion de recherches sur la synthèse intégrale des hormones stéroïdes.

L'Ouvrage que nous présentons aujourd'hui, MM. Legrand, Grosjean et moi-même, fait état, en marge des développements théoriques sur le sujet, d'environ 600 valeurs numériques établies depuis quatre ans.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale à l'Académie que le tome 256 (1er semestre 1963) des *Comptes rendus* est en distribution au Secrétariat.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Sur l'expression de l'énergie électromagnétique*, et *Diffraction de la houle par une jetée*, par Paul Poincelot. [Compléments de deux Notes parues dans les *Comptes rendus*] (1).

2° Ciba Foundation. Symposium : *Cellular biology of myxovirus infections.*

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Poinson-les-Grancey (Haute-Marne) le 20 mai 1964, de M. **Paul Fournier**, Correspondant pour la Section de Botanique. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances.

La séance est levée à 16 h. 30.

R. C.

(1) T. 256, 1963, p. 5522-5524, séance du 24 juin 1963, et T. 259, 1964, p. 1691-1693, séance du 7 septembre 1964.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *Demi-groupe multiplicatif d'un anneau.*

Note (*) de Mlle NICOLE CHAPTAL, présentée par M. René Garnier.

La question à laquelle nous nous intéressons ici, est de savoir si un demi-groupe complètement o-simple (au sens de Rees), peut-être demi-groupe multiplicatif d'un anneau (resp. d'un demi-anneau), et dans l'affirmative quels renseignements nous avons sur la structure de l'anneau (resp. du demi-anneau).

Un demi-anneau D est un ensemble muni de deux lois internes, notées + et . , telles que D soit un demi-groupe pour +, un demi-groupe pour . , et que . distribue + à droite et à gauche.

1. ANNEAUX. — Si A est un anneau, nous noterons $A^\times$ le demi-groupe multiplicatif de A.

A. Étude d'un anneau A tel que $A^\times - \{o\}$ soit un demi-groupe complètement simple.

LEMME 1. — *Un demi-groupe complètement simple (sans zéro) D, qui n'est pas un groupe, ne peut vérifier la règle de simplification.*

PROPOSITION 1. — *Si* A *est un anneau tel que* $D = A^\times - \{o\}$ *soit un demi-groupe complètement simple, alors* A *est un corps.*

B. Étude d'un anneau A tel que $A^\times$ soit un demi-groupe complètement o-simple.

Nous utilisons les notations de Clifford et Preston ([1]).

PROPOSITION 2. — *Tout idéal à droite (resp. à gauche)* o*-minimal de* $A^\times$ *est un sous-demi-anneau de* A.

En effet : Soit R_i^0 un idéal à droite o-minimal de $A^\times$; montrons que R_i^0 est un sous-demi-groupe additif de A. Soient a, b appartenant à R_i^0. Si $a = o$, ou si $b = o$ ou si $a + b = o$ il est évident que $a + b \in R_i^0$. Considérons donc le cas où $a \neq o$, $b \neq o$ et $a + b \neq o$. La matrice P étant régulière [théorème 3.5 de ([1])], il existe $\lambda \in \Lambda$ tel que $e_{i\lambda} \neq o$. $e_{i\lambda}$ étant unité à gauche dans R_i : $a + b = e_{i\lambda} a + e_{i\lambda} b = e_{i\lambda}(a + b)$, et puisque R_i^0 est idéal à droite de $A^\times$, $a + b \in R_i^0$. R_i^0 étant un sous demi-groupe multiplicatif de A, c'est un sous-demi-anneau.

COROLLAIRE. — A *est réunion de demi-anneaux* o*-disjoints.*

PROPOSITION 3. — *Si* $H_{i\lambda}$ *est un sous-groupe maximal de* $A^\times$, *alors* $H_{i\lambda}^0 = H_{i\lambda} \cup \{o\}$ *est un sous-groupe additif de l'anneau.*

En effet : Soient a et b deux éléments de $H_{i\lambda}$; $H_{i\lambda} \subseteq R_i \subset R_i^0$, donc d'après la proposition 2 : $a + b \in R_i^0$; de même $a + b \in L_\lambda^0$. Par conséquent $a + b \in H_{i\lambda}^0$. Soit $a \in H_{i\lambda}$; montrons que $-a \in H_{i\lambda}$; $a^2 \in H_{i\lambda}$ et $a^2 \neq o$; $a \neq o$ entraîne $-a \neq o$. Puisque $A^\times = \bigcup_{i \in I} R_i^0 = \bigcup_{\lambda \in \Lambda} L_\lambda^0$, il existe $H_{j\mu}$

contenant $-a$. Il est impossible que $H_{j\mu}$ soit une $\mathcal{H}$-classe zéro car $H_{j\mu}$ contient $(-a)(-a) = a^2 \neq 0$. Par conséquent $H_{j\mu}$ est un sous groupe maximal de $A^\times$, et $0 \neq a^2 \in H_{j\mu} \cap H_{i\lambda}$ entraîne $H_{j\mu} = H_{i\lambda}$. Il s'ensuit que $H^0_{i\lambda}$ est un sous-groupe additif de A.

Conséquence. — Si $A^2 \neq \{0\}$, A contient des sous-corps o-disjoints, maximaux; ce sont les sous-ensembles $H^0_{i\lambda}$ tels que $H_{i\lambda}$ soit un sous-groupe multiplicatif maximal de $A^\times$.

PROPOSITION 4. — *Si* A *est un anneau dont le demi-groupe multiplicatif est complètement* o-*simple, alors* A *est réunion de sous demi-anneaux* o-*disjoints qui sont soit des sous-corps maximaux, soit des demi-anneaux de carré nul.*

En effet : $H^0_{i\lambda} = R^0_i \cap L^0_\lambda$ intersection de deux demi-anneaux, est un demi-anneau. Si $H_{i\lambda}$ est une $\mathcal{H}$-classe groupe de $A^\times$, alors $H^0_{i\lambda}$ est un corps; Si $H_{i\lambda}$ est une $\mathcal{H}$-classe zéro de $A^\times$, alors $H^0_{i\lambda}$ est un demi-anneau de carré nul.

Le problème qui se pose alors est celui de l'existence d'anneaux ayant un demi-groupe multiplicatif complètement simple. Nous n'avons pu y répondre que dans le cas particulier où $A^\times$ est un demi-groupe de Brandt.

THÉORÈME. — *Sauf dans le cas trivial où l'anneau* A *est un corps, le demi-groupe multiplicatif de* A *ne peut être un demi-groupe de Brandt.*

En effet : Supposons que $A^\times$ soit un demi-groupe de Brandt.; $A^\times \simeq \mathcal{M}(G; I, I, P)$, P matrice unité de type $I \times I$ ([1]).

Premier cas : Card (I) = 1; Il existe une seule $\mathcal{H}$-classe $H \neq \{0\}$, qui est une $\mathcal{H}$-classe groupe. A est un corps.

Deuxième cas : Card $(I) \geq 2$; $I \supseteq \{i, j\}$; Soit e_{ii} (resp. e_{jj}) l'élément unité de la $\mathcal{H}$-classe groupe H_{ii} (resp. H_{jj}). Soit $b \neq 0$ un élément de la $\mathcal{H}$-classe zéro H_{ij} (un tel élément existe puisque $G \neq \{0\}$). e_{ii} et b appartiennent à R_i, donc $e_{ii} b = b$; $e_{ii} e_{jj} = 0$ d'après la forme de la matrice P; donc $e_{ii} b + e_{ii} e_{jj} = b$.

$b + e_{jj} \in L^0_j$, d'après la proposition 2; $b + e_{jj} \neq 0$ car $e_{jj} \in H^0_{jj}$ sous corps de A d'après la proposition 3, et par suite l'inverse additif de e_{jj} appartient à H_{jj}.

Si $b + e_{jj} \in H_{ij}$, alors $e_{ii}(b + e_{jj}) = b + e_{jj}$, et $e_{jj} \neq 0$ entraîne $b + e_{jj} \neq b$.

Si $b + e_{jj} \in H_{kj}$, $k \neq i$, alors $e_{ii}(b + e_{jj}) = 0$.

Par conséquent, $e_{ii}(b + e_{jj}) \neq e_{ii} b + e_{ii} e_{jj}$.

Il s'ensuit que seul le premier cas est possible, et A est un corps.

2. DEMI-ANNEAUX.

Remarque. — A tout demi-groupe multiplicatif D′, on peut associer un demi-anneau D dont D′ soit le demi-groupe multiplicatif. On pose par exemple : $a + b = a$.

Étant donné un demi-groupe multiplicatif D′ quelconque, on peut munir l'ensemble $D = D' \cup \{0\}$ d'une structure de demi-anneau admettant pour loi multiplicative celle de D′; l'élément o est unité pour + dans D

et est élément permis dans D′. Si D′ est sans zéro, on considère $D = \{D', o\}$ qu'on munit par exemple des lois définies par :

$$a.b = \begin{cases} ab \text{ dans } D' & \text{si } a \neq o \text{ et } b \neq o, \\ o & \text{si } a = o \text{ ou si } b = o; \end{cases}$$

$$a + b = \begin{cases} a & \text{si } a \neq o, \\ b & \text{si } a = o. \end{cases}$$

Si D est un demi-anneau, nous noterons $D^{\times}$ son demi-groupe multiplicatif.

A. Étude d'un demi-anneau D tel que $D^{\times} - \{o\}$ soit un demi-groupe complètement simple.

Proposition 5. — *Soit* D′ *un demi-groupe complètement simple, et soit* D *un demi-anneau admettant* $T = D' \cup \{o\}$ *comme demi-groupe multiplicatif. Alors* D *admet au moins un idéal à droite* (*resp. à gauche*) o-*minimal, et* D *est réunion de ses idéaux à droite* (*resp. à gauche*) o-*minimaux.*

Un demi-anneau à division est un demi-anneau dans lequel l'ensemble des éléments différents de o forme un groupe multiplicatif.

Corollaire. — D *est réunion de demi-anneaux à division, tous isomorphes.*

En effet : soient a, $b \in G^{0}_{i\lambda}$; a, $b \in R^{0}_{i}$ donc $a + b \in R^{0}_{i}$; de même $a + b \in L^{0}_{\lambda}$ et par conséquent $a + b \in G^{0}_{i\lambda}$ et $G^{0}_{i\lambda}$ est un demi-anneau à division.

Soient $G_{i\lambda}$ et $G_{j\mu}$ deux groupes multiplicatifs maximaux contenus dans L_{λ}; Soit x un élément de $G_{i\lambda} = e_{i\lambda} L_{\lambda}$; $x = e_{i\lambda}\xi$ avec $\xi \in L_{\lambda}$. Considérons l'application $\varphi : x \to y = e_{j\lambda}\xi$. φ est un isomorphisme du groupe multiplicatif $G_{i\lambda}$ sur le groupe multiplicatif $G_{j\lambda}$ [théorème 3.6 de ([2])]. Par suite l'application ψ

$$\psi : \quad x \to y = \begin{cases} e_{j\lambda}\xi & \text{si } x \neq o, \\ o & \text{si } x = o \end{cases}$$

est un isomorphisme du groupe multiplicatif $G^{0}_{i\lambda}$ sur le groupe multiplicatif $G^{0}_{j\lambda}$. En outre si $x_1 = e_{i\lambda}\xi_1$ et $x_2 = e_{i\lambda}\xi_2$ sont deux éléments de $G^{0}_{i\lambda}$:

$$\psi(x_1 + x_2) = \psi[e_{i\lambda}(\xi_1 + \xi_2)] = e_{j\lambda}(\xi_1 + \xi_2) = e_{j\lambda}\xi_1 + e_{j\lambda}\xi_2 = \psi(x_1) + \psi(x_2);$$
$$\psi(o + x) = \psi(x) = o + \psi(x) = \psi(o) + \psi(x).$$

Donc ψ est un isomorphisme de demi-anneau $G^{0}_{i\lambda}$ sur le demi-anneau $G^{0}_{j\lambda}$. On déduit de ceci et du théorème 3.8 de ([2]) que $\forall i, j \in I$ et $\forall \lambda, \mu \in \Lambda$: $G^{0}_{i\lambda} \simeq G^{0}_{j\mu}$.

B. Étude d'un demi-anneau D tel que $D^{\times}$ soit un demi-groupe complètement o-simple.

Proposition 6. — *Soit* $D^{\times}$ *un demi-groupe complètement* o-*simple et soit* D *un demi-anneau admettant* $D^{\times}$ *comme demi-groupe multiplicatif. Alors* D *admet au moins un idéal à droite* (*resp. à gauche*) o-*minimal et* D *est réunion de ses idéaux à droite* (*resp. à gauche*) o-*minimaux.*

(*) Séance du 21 décembre 1964.

([1]) Clifford et Preston, *Algebraic theory of semigroups*, vol. 1 (*Math. Surveys*, 1961).
([2]) S. Schwarz, *On the structure of simple semi-groups without zero* (*Czechoslovak Math. J.*, 1951).

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Expansion générale des foncteurs.*
Note (*) de M. **Charles Ehresmann**, présentée par M. Henri Villat.

Étant donné un foncteur $\overline{p}$ de $H^{\cdot}$ vers $K^{\cdot}$ et un « couple $\overline{p}$-admissible » $(F, \overline{F})$, où $F \subset K$, $\overline{F} \subset H$, on prolonge d'une façon universelle p en un foncteur $\breve{p}$ d'une catégorie $\breve{H}^{\cdot}$, qui est une $\breve{F}$-expansion de $H^{\cdot}$, vers $K^{\cdot}$, de sorte que $\breve{F}$ soit formé de $\breve{p}$-surjections et que $\breve{p}(\breve{F}) = F$ et $\overline{F} \subset \breve{F}$.

Cette Note fait suite à ([1]), dont nous reprenons les notations.

Si $H^{\cdot}$ est une catégorie et F une sous-classe de H, nous désignons par $R_g(H^{\cdot}, F)$ la classe des $h \in H$ tels que les conditions

$$h.f = h.f', \qquad \text{où } f \in F \text{ et } f' \in F,$$

entraînent $f = f'$; par $R_d(F, H^{\cdot})$ la classe des $h \in H$ tels qu'on ait $f = f'$, si $f.h = f'.h$, $f \in F$ et $f' \in F$.

1. Expansion associée a un couple $\overline{p}$-admissible.

Définition 1. — Soit $H^{\cdot}$ une catégorie. On dira que $H^{\cdot}$ est une F-*expansion* de $C^{\cdot}$ si les conditions suivantes sont vérifiées :

(1) $C^{\cdot}$ est un sous-graphe multiplicatif ([2]) de $H^{\cdot}$;

(2) On a $F \subset R_g(H^{\cdot}, C)$, $\alpha(F) = C_0^{\cdot} \subset F$, $F.(F \cap C) \subset F$ et $F \cap C \subset R_d(C, C^{\cdot})$;

(3) Les conditions (2), (3) et (4) de la définition d'une expansion semi-régulière [voir ([1])] sont vérifiées.

En particulier, si $H^{\cdot}$ est une expansion semi-régulière de $C^{\cdot}$, alors $H^{\cdot}$ est aussi une expansion de $C^{\cdot}$.

Soit $\overline{p} = (K^{\cdot}, p, H^{\cdot})$ un foncteur.

Définition 2. — On dira que $(F, \overline{F})$ est un couple $\overline{p}$-*admissible* si les conditions suivantes sont vérifiées :

(1) $\overline{F}^{\cdot}$ est une sous-catégorie de $H^{\cdot}$ telle que $\overline{F}_0^{\cdot} = H_0^{\cdot}$ et $H^{\cdot}$ est une $\overline{F}$-expansion de $H^{\cdot}$; on a

$$F \subset K, \qquad \alpha(F) = \overline{p}(H_0^{\cdot}) \subset F;$$

(2) La restriction de $\overline{p}$ à $\overline{F}^{\cdot}$ est fidèle et

$$(a) \qquad p(\overline{F}) \subset F \cap R_d(F \cup p(H), K^{\cdot});$$

(3) Si $f \in F$, $h \in H$, $h' \in H$, $\alpha(h) = \alpha(h')$, $\beta(h) = \beta(h')$ et $f.p(h) = f.p(h')$, on a $p(h) = p(h')$.

(4) Soit $\overline{F}^p$ la classe des $h \in H$ tels que $p(h) \in F$ et qu'il existe $g \in \overline{F}$ pour lequel $h.g \in \overline{F}$. On a $F.p(\overline{F}^p) \subset F$.

Cette définition modifie un peu celle de couple $\overline{p}$-distingué régulier ([1]).

Soit $(F, \overline{F})$ un couple $\overline{p}$-admissible. Nous désignerons par $\sqsupset(F, \overline{p})$ la catégorie construite formellement comme dans ([1]); la catégorie $\square(H^{\cdot}; \overline{F}, H)$

opère encore sur $\sqsupset(\mathrm{F}, \overline{p})$. Soit $\boxminus(\mathrm{F}, \overline{p})$ la catégorie ayant pour éléments les quadruplets (k, f', f, h) tels que

$$h \in \mathrm{H} \quad \text{et} \quad (k, f', f, p(h)) \in \square(\mathrm{K}^{\cdot}; \mathrm{F}, \mathrm{K}),$$

munie de la loi de composition :

$$(k_1, f'_1, f_1, h_1) . (k, f', f, h) = (k_1 . k, f'_1, f, h_1 . h)$$

si, et seulement si, $\alpha(h_1) = \beta(h)$ et $f_1 = f'$.

La catégorie $\square\!\square(\mathrm{H}^{\cdot}; \bar{\bar{\mathrm{F}}}, \mathrm{H})$ opère à droite sur $\boxminus(\mathrm{F}, \overline{p})$ relativement à la loi de composition :

$$(k, f', f, h')(h, \bar{f}'_1, \bar{f}_1, h_1) = (k, f'.p(\bar{f}'_1), f.p(\bar{f}_1), h_1)$$

si, et seulement si, $h = h'$.

Soit ρ (resp. soit σ) la relation définie sur $\sqsupset(\mathrm{F}, \overline{p})$ [resp. sur $\boxminus(\mathrm{F}, \overline{p})$] par : $t_1 \sim t_2$ si, et seulement si, il existe $\mathrm{Q}_i \in \square(\mathrm{H}^{\cdot}; \overline{\mathrm{F}}, \mathrm{H})$ tels que

$$i = 1, 2 \quad \text{et} \quad t_1 \mathrm{Q}_1 = t_2 \mathrm{Q}_2.$$

Soient :

$\hat{\mathrm{F}}$ la classe des classes $(f, \alpha(f), s)$ mod ρ, où $f \in \mathrm{F}$ et $s \in \mathrm{H}^{\cdot}_0$;
$\tilde{\mathrm{F}}$ la classe des classes $(f, f, \alpha(f), s)$ mod σ, où $f \in \mathrm{F}$ et $s \in \mathrm{H}^{\cdot}_0$;
C la classe des classes $(p(\beta(h)), p(\alpha(h)), h)$ mod ρ, où $h \in \mathrm{H}$;
$\bar{\mathrm{C}}$ la classe des classes $(p(h), p(\beta(h)), p(\alpha(h)), h)$ mod σ, où $h \in \mathrm{H}$.

Soit τ le foncteur de $\boxminus(\mathrm{F}, \overline{p})$ vers $\sqsupset(\mathrm{F}, \overline{p})$ tel que

$$\tau(k, f', f, h) = (f', f, h).$$

Théorème. — *ρ et σ sont des relations d'équivalence. Il existe des catégories $\hat{\mathrm{C}}^{\cdot}$ et $\tilde{\mathrm{C}}^{\cdot}$ quotient strict de $\sqsupset(\mathrm{F}, \overline{p})$ et $\boxminus(\mathrm{F}, \overline{p})$ par ρ et par σ respectivement et un foncteur $(\hat{\mathrm{C}}^{\cdot}, \omega, \tilde{\mathrm{C}}^{\cdot})$ quotient de τ. $\hat{\mathrm{C}}^{\cdot}$ est une $\hat{\mathrm{F}}$-expansion régulière de $\mathrm{C}^{\cdot}$, $\tilde{\mathrm{C}}^{\cdot}$ est une $\tilde{\mathrm{F}}$-expansion de $\bar{\mathrm{C}}^{\cdot}$ et les restrictions $(\hat{\mathrm{F}}, \omega!, \tilde{\mathrm{F}})$ et $(\mathrm{C}, \omega!, \bar{\mathrm{C}})$ de ω sont des bijections.*

Corollaire 1. — *Si $\mathrm{F} \subset \mathrm{R}_d(\mathrm{K}, \mathrm{K}^{\cdot})$ (resp. $\mathrm{F} \subset \mathrm{K}^{\cdot}_{\gamma}$), alors ω définit un isomorphisme de $\tilde{\mathrm{C}}^{\cdot}$ sur une sous-catégorie de $\hat{\mathrm{C}}^{\cdot}$ (resp. sur $\hat{\mathrm{C}}^{\cdot}$).*

Corollaire 2. — *Si la restriction de $\overline{p}$ à $\overline{\mathrm{F}}^{\cdot}$ est bien fidèle (c'est-à-dire si la restriction de p à $\overline{\mathrm{F}}.s$ est une injection, pour tout $s \in \mathrm{H}^{\cdot}_0$), $\mathrm{C}^{\cdot}$ et $\bar{\mathrm{C}}^{\cdot}$ sont des catégories, $(\mathrm{H}^{\cdot}, \gamma, \mathrm{C}^{\cdot})$ et $\tilde{\gamma} = (\mathrm{H}^{\cdot}, \gamma\omega!, \bar{\mathrm{C}}^{\cdot})$ sont des isomorphismes, où*

$$\gamma[(p(\beta(h)), p(\alpha(h)), h) \bmod \rho] = h.$$

Remarque. — L'affirmation relative à $\hat{\mathrm{C}}^{\cdot}$ signifie que le théorème du n° 3 (1) est aussi valable pour un couple $\overline{p}$-admissible. La partie relative à $\tilde{\mathrm{C}}^{\cdot}$ montre comment on peut « préciser » ce théorème en faisant intervenir tous les éléments de K et pas seulement les éléments de $\mathrm{F} \cup p(\mathrm{H})$.

Théorème. — *Soit $\overline{p} = (\mathrm{K}^{\cdot}, p, \mathrm{H}^{\cdot})$ un foncteur. Si $(\mathrm{F}, \mathrm{H}^{\cdot}_{\gamma})$ est un couple $\overline{p}$-admissible, $\bar{\mathrm{C}}^{\cdot}$ est une catégorie, $\tilde{\mathrm{C}}^{\cdot}$ est une catégorie à $\bar{\mathrm{C}}$-éjections et l'on a $\tilde{\mathrm{F}} = \mathrm{E}(\tilde{\mathrm{C}}^{\cdot}, \bar{\mathrm{C}})$ = classe des $(\tilde{\mathrm{C}}^{\cdot}, \bar{\mathrm{C}})$-éjecteurs* (2).

2. Théorèmes d'expansion générale. — Soit $\mathcal{E}_0$ la classe des triplets $(F, \overline{F}, \overline{p})$ tels que $\overline{p} \in \mathcal{F}$, que $(F, \overline{F})$ soit $\overline{p}$-admissible et que la restriction de $\overline{p}$ à $\overline{F}^{\cdot}$ soit bien fidèle. Soit $\mathcal{E}$ la catégorie des triplets $(\tilde{p}_2, \tilde{p}_1, U)$ tels que

$$\tilde{p}_i = (F_i, \overline{F}_i, \overline{p}_i) \in \mathcal{E}_0, \qquad U = (\overline{p}_2, \varphi', \varphi, \overline{p}_1) \in \square\mathcal{F}, \qquad \varphi'(F_1) \subset F_2 \quad \text{et} \quad \varphi(\overline{F}_1) \subset \overline{F}_2,$$

la loi de composition étant

$$(\tilde{p}'_2, \tilde{p}'_1, U') \cdot (\tilde{p}_2, \tilde{p}_1, U) = (\tilde{p}'_2, \tilde{p}_1, U' \boxminus U)$$

si, et seulement si, $\tilde{p}'_1 = \tilde{p}_2$.

Soit $\mathcal{E}'_0$ la classe des éléments $\tilde{q} = (F, \hat{F}, C, \hat{q})$ vérifiant les conditions suivantes :

(1) $\hat{q} = (K^{\cdot}, \overline{q}, \hat{C}^{\cdot}) \in \mathcal{F}$; $C^{\cdot}$ est une sous-catégorie de $\hat{C}^{\cdot}$;

(2) $\hat{C}^{\cdot}$ est une $\hat{F}$-expansion de $C^{\cdot}$; si $\overline{F} = \hat{F} \cap C$ et $\overline{p} = (K^{\cdot}, \overline{q}^{\iota}, C^{\cdot})$, le couple $(F, \overline{F})$ vérifie les conditions (1), (3), (4) de la définition 2. On a $\hat{q}(\hat{F}) \subset F$.

Soit $\mathcal{E}'$ la catégorie ayant pour éléments les quadruplets $(\tilde{q}_2, \varphi', \varphi, \tilde{q}_1)$ tels que

$$\tilde{q}_i = (F_i, \hat{F}_i, C_i, \hat{q}_i) \in \mathcal{E}'_0, \qquad (\hat{q}_2, \varphi', \varphi, \hat{q}_1) \in \square\mathcal{F},$$
$$\varphi(\overline{F}_1) \subset \overline{F}_2, \qquad \varphi(C_1) \subset C_2 \quad \text{et} \quad \varphi'(F_1) \subset F_2,$$

la loi de composition étant

$$(\tilde{q}_4, \overline{\varphi}', \overline{\varphi}, \tilde{q}_3) \cdot (\tilde{q}_2, \varphi', \varphi, \tilde{q}_1) = (\tilde{q}_4, \overline{\varphi}' \cdot \varphi', \overline{\varphi} \cdot \varphi, \tilde{q}_1)$$

si, et seulement si, $\tilde{q}_3 = \tilde{q}_2$.

Soit $\mathcal{E}''$ la classe des éléments $(\tilde{p}_1, \psi', \psi, \tilde{q})$ vérifiant les conditions :

(1) $\tilde{p}_1 = (F_1, \overline{F}_1, \overline{p}_1) \in \mathcal{E}_0$ et $\tilde{q} = (F, \hat{F}, C, \hat{q}) \in \mathcal{E}'_0$;

(2) $(\overline{p}_1, \psi', \psi, (\beta(\hat{q}), \hat{q}^{\iota}, C^{\cdot})) \in \square\mathcal{F}$ [*voir* ([2])] ;

(3) $\psi'(F) \subset F_1$ et $\psi(\hat{F} \cap C) \subset \overline{F}_1^{p_1}$.

Soit $\tilde{\mathcal{E}}$ la classe réunion de $\mathcal{E}$, de $\mathcal{E}'$ et de $\mathcal{E}''$. Soit aussi $\tilde{\mathcal{E}}$ la catégorie admettant $\mathcal{E}$ et $\mathcal{E}'$ pour sous-catégories pleines et telle que

$$(\tilde{p}_2, \tilde{p}, U) \cdot (\tilde{p}, \psi', \psi, \tilde{q}) = (\tilde{p}_2, \varphi' \cdot \psi', \varphi \cdot \psi_1, \tilde{q})$$

si

$$U = (\overline{p}_2, \varphi', \varphi, \overline{p}), \qquad \tilde{q} = (F, \hat{F}, C, \hat{q}) \quad \text{et} \quad \psi_1 = (\alpha(\overline{p}), \psi_\iota, C^{\cdot}),$$

et

$$(\tilde{p}, \psi', \psi, \tilde{q}_2) \cdot (\tilde{q}_2, \varphi', \varphi, \tilde{q}_1) = (\tilde{p}, \psi' \cdot \varphi', \psi \cdot \overline{\varphi}, \tilde{q}_1)$$

si

$$\tilde{q}_i = (F_i, \hat{F}_i, C_i, \hat{q}_i) \quad \text{et} \quad \overline{\varphi} = (C^{\cdot}_2, \varphi_\iota, C^{\cdot}_1).$$

Nous identifions la classe des unités de $\tilde{\mathcal{E}}$ à la classe $\mathcal{E}_0 \cup \mathcal{E}'_0$.

Théorème. — *$\tilde{\mathcal{E}}$ est une catégorie à $\mathcal{E}'$-éjections et il existe un foncteur $(\tilde{\mathcal{E}}, \mathcal{E}')$-éjection naturalisé* (E, ε) *tel que, si*

$$\tilde{p} = (F, \overline{F}, \overline{p}) \in \mathcal{E}_0 \quad \text{et} \quad \overline{p} = (K^{\cdot}, p, H^{\cdot}),$$

on ait

$$E(\breve{p}) = (F, \breve{F}, H, \breve{p}) \quad \textit{et} \quad \varepsilon(\breve{p}) = (\breve{p}, K^{\cdot}, H^{\cdot}, E(\breve{p})),$$

les conditions suivantes étant vérifiées :

(1) *$\breve{p}$ admet $\overline{p}$ pour restriction; on a*

$$\breve{F} \cap H = \overline{F}^{p} \quad \textit{et} \quad \breve{F} \subset \breve{p}^{-1} = \textit{classe des } \breve{p}\textit{-surjections } (^2);$$

(2) *Pour tout $s \in H_0^{\cdot}$, la restriction de $\breve{p}$ à $\breve{F}.s$ est une bijection sur $F.p(s)$.*

En effet, soit $\breve{H}^{\cdot}$ la catégorie image de $\breve{C}^{\cdot}$ (nº 1) par la bijection χ :

$$h \to \tilde{\gamma}(h) \quad \text{si } h \in \overline{C}; \qquad k \to k \quad \text{si } \overline{k} \notin C, \quad \tilde{k} \in C.$$

On a $\breve{F} = \chi(\tilde{F})$ et $\breve{p} = (K^{\cdot}, \breve{p}', \breve{H}^{\cdot})$, où

$$\breve{p}'(h) = p(h) \quad \text{si } h \in H \qquad \text{et} \qquad \breve{p}'[(k, f', f, h) \bmod \sigma] = k.$$

DÉFINITION 3. — Un $(\tilde{\mathcal{E}}, \mathcal{E}')$-éjecteur sera appelé un *expanseur* et une $(\tilde{\mathcal{E}}, \mathcal{E}')$-éjection de $m \in \mathcal{E}$ sera appelée une *expansion* de m.

THÉORÈME. — *Soient $\overline{p} \in \mathcal{F}$ et $(F, \overline{F})$ un couple vérifiant les conditions* (1), (*a*), (3), (4) *de la définition 2. Si les conditions $\ddot{f} \in \overline{F}$ et $\overline{p}(\bar{f}) \in K_0^{\cdot}$ entraînent $\bar{f} \in \overline{F}_0^{\cdot}$, il existe une F''-expansion $\hat{H}^{\cdot}$ de $H^{\cdot}$ et un foncteur $\hat{p}$ de $\hat{H}^{\cdot}$ vers $K^{\cdot}$ tels que*

$$\hat{p}(F'') = F \quad \textit{et} \quad \overline{F}^{p} = F'' \cap H.$$

En effet, soit $\mathcal{K}$ la classe des sous-catégories maximales $G^{\cdot}$ de $H^{\cdot}$ telles que $(K^{\cdot}, \overline{p}^{\cdot}, (G \cap \overline{F})^{\cdot})$ soit bien fidèle. Si $G^{\cdot} \in \mathcal{K}$, soit $\breve{G}^{\cdot}$ la $\breve{F}_G$-expansion de $G^{\cdot}$ construite ci-dessus. $\hat{H}^{\cdot}$ est la catégorie quotient strict de la catégorie $\sum_{G^{\cdot} \in \mathcal{K}} \breve{G}^{\cdot}$ par la relation d'équivalence :

$$(g, G) \sim (g', G') \quad \text{si, et seulement si, } g = g', \qquad \text{où } g \in \breve{G} \text{ et } g' \in \breve{G}'.$$

Les théorèmes d'extension [ou plus particulièrement d'élargissement (3)] sont des corollaires du théorème d'expansion. La construction d'expansions intervient dans beaucoup de problèmes (feuilletages, complétion des foncteurs ordonnés, etc.). Nous montrerons ailleurs sous quelles conditions l'expansion ou l'expansion régulière de $(F, \overline{F}, \overline{p})$ peut être $\mathcal{H}$-structurée, si $\overline{p}$ est un foncteur $\mathcal{H}$-structuré (4).

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1372.

(2) *Catégories et structures*, Cours multigraphié, Paris, 1964.

(3) *Catégories et structures* (extraits) (Sém. Topol. et Géom. diff., VI, Paris, 1964); *voir* aussi *Cours multigraphié de Montréal*, 1961.

(4) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1198.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Les opérateurs de Calderon-Zygmund précisés.* Note (*) de M. **André Unterberger** et Mme **Juliane Bokobza**, présentée par M. Paul Lévy.

Cette Note fait suite à une Note précédente [1]. Les mêmes notations sont employées. On indique un calcul symbolique du deuxième ordre et l'on précise un théorème d'inversion des opérateurs de Calderon-Zygmund elliptiques sur une variété.

Définition 1. — $\Gamma^{\infty}_{\text{loc}}(X; E; F; \rho)$, espace des opérateurs de Calderon-Zygmund de type local de degré ρ indéfiniment précisés, est l'espace $\bigcap_{k \geq 1} \Gamma^{k}_{\text{loc}}(X; E; F; \rho)$. Cet espace contient les opérateurs différentiels.

On pose

$$H^{-\infty}_{\text{loc}}(E) = \bigcup_{s \in \mathbf{R}} H^{s}_{\text{loc}}(E) \qquad \text{et} \qquad H^{\infty}_{\text{loc}}(E) = \bigcap_{s \in \mathbf{R}} H^{s}_{\text{loc}}(E).$$

Théorème 1. — *Si* (A_k) *est une suite d'opérateurs telle que, pour tout* k, $A_k \in \Gamma^{k}_{\text{loc}}(X; E; F; \rho)$ *et* $A_{k+1} - A_k$ *opère, pour tout* s *réel, de* $H^{s}_{\text{loc}}(E)$ *dans* $H^{s-\rho+k}_{\text{loc}}(F)$, *il existe alors* $A \in \Gamma^{\infty}_{\text{loc}}(X; E; F; \rho)$ *tel que, pour tout* k, $A - A_k$ *opère, pour tout* s *réel, de* $H^{s}_{\text{loc}}(E)$ *dans* $H^{s-\rho+k}_{\text{loc}}(F)$.

Théorème 2. — *Si* $A \in \Gamma^{\infty}_{\text{loc}}(X; E; F; \rho)$ *est elliptique, il existe* $B \in \Gamma^{\infty}_{\text{loc}}(X; F; E; -\rho)$ *tel que* $BA - \text{Id}(E)$ *opère de* $H^{-\infty}_{\text{loc}}(E)$ *dans* $H^{\infty}_{\text{loc}}(E)$, *et que* $AB - \text{Id}(F)$ *opère de* $H^{-\infty}_{\text{loc}}(F)$ *dans* $H^{\infty}_{\text{loc}}(F)$.

On précise maintenant les notations nécessaires à l'introduction du calcul symbolique.

$\mathcal{J}^1(X)$ est l'espace fibré vectoriel sur X des 1-jets de X dans $\mathbf{R}$, qui s'identifie au fibré des vecteurs cotangents.

$\mathcal{J}^2(X)$ est l'espace des 2-jets de X dans $\mathbf{R}$, considéré selon les cas comme fibré (vectoriel) sur X ou comme fibré (affine) sur $\mathcal{J}^1(X)$.

$\mathcal{J}^1_{\cdot}(X)$ est le fibré des vecteurs cotangents non nuls, et $\mathcal{J}^2_{\cdot}(X)$ le fibré [sur X ou sur $\mathcal{J}^1_{\cdot}(X)$] des 2-jets dont la projection sur $\mathcal{J}^1(X)$ est non nulle.

Dans un système de coordonnées locales sur X, on désignera respectivement par (ξ_j), (χ_{kl}) les composantes du 1er et du 2e ordre d'un 2-jet, c'est-à-dire que les composantes du 2-jet en x d'une fonction φ de X dans $\mathbf{R}$ sont

$$\xi_j = \frac{\partial \varphi}{\partial x_j}(x) \qquad \text{et} \qquad \chi_{kl} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_k \partial x_l}(x).$$

Si $1 \leq j \leq n$, (j) est le multi-indice dont toutes les composantes sont nulles, sauf la $j^{\text{ième}}$, égale à 1. On écrit aussi $(k, l, \ldots, r)$ pour $(k) + \ldots + (r)$.

Pour tout $x \in X$ et $k = 1, 2$, $\mathcal{E}(\mathcal{J}^k_{\cdot x}(X); \mathcal{L}(E_x, F_x); \rho)$ est l'espace des fonctions C^∞ homogènes de degré ρ sur $\mathcal{J}^k_{\cdot x}(X)$, à valeurs dans $\mathcal{L}(E_x, F_x)$.

Ceci définit un fibré C^∞ sur X, dont les sections C^∞ constituent l'espace $\mathcal{E}(X; \mathcal{J}^k_{\cdot}(X); \mathcal{L}(E, F); \rho)$.

Pour tout $S \in \mathcal{E}(X; \mathcal{J}^1_{\cdot}(X), \mathbf{C}; \rho)$, et tout système de coordonnées locales au voisinage d'un point x, la fonction

$$\frac{1}{4 i \pi} \sum_{kl} \chi_{kl} D_{\xi}^{(kl)} S(x, \xi)$$

définit un élément de $\mathcal{E}(\mathcal{J}^2_{\cdot,x}(X); \mathbf{C}; \rho - 1)$ dont la classe modulo $\mathcal{E}(\mathcal{J}^1_{\cdot,x}(X); \mathbf{C}; \rho - 1)$ est définie indépendamment du système de coordonnées choisi.

En tensorisant sur chaque carte avec un $\mathcal{L}(E_0, F_0)$, on en déduit une application linéaire ∂ de $\mathcal{E}(X; \mathcal{J}^1_{\cdot}(X); \mathcal{L}(E, F); \rho)$ dans l'espace de sections

$$\mathcal{E}\left(X; \frac{\mathcal{E}(\mathcal{J}^2_{\cdot}(X); \mathcal{L}(E, F); \rho - 1)}{\mathcal{E}(\mathcal{J}^1_{\cdot}(X); \mathcal{L}(E, F); \rho - 1)}\right).$$

Sur cet espace se projette canoniquement, au moyen de l'application π, l'espace $\mathcal{E}(X; \mathcal{J}^2_{\cdot}(X); \mathcal{L}(E, F); \rho)$.

$\mathcal{E}(X; \mathcal{E}(\mathcal{J}^1_{\cdot}(X); \mathrm{Aff}(\mathcal{J}^2_{\cdot}(X); \mathcal{L}(E, F))); \rho)$ désigne alors le sous-espace de

$$\mathcal{E}(X; \mathcal{J}^1_{\cdot}(X); \mathcal{L}(E, F); \rho) \times \mathcal{E}(X; \mathcal{J}^2_{\cdot}(X); \mathcal{L}(E, F); \rho - 1)$$

constitué des couples (S_1, S_2) tels que $\partial(S_1) = \pi(S_2)$.

Enfin, si

$$(S_1, S_2) \in \mathcal{E}(X; \mathcal{E}(\mathcal{J}^1_{\cdot}(X); \mathrm{Aff}(\mathcal{J}^2_{\cdot}(X); \mathbf{C})); \rho)$$

et

$$(T_1, T_2) \in \mathcal{E}(X; \mathcal{E}(\mathcal{J}^1_{\cdot}(X); \mathrm{Aff}(\mathcal{J}^2_{\cdot}(X); \mathbf{C})); \sigma)$$

le couple (U_1, U_2) défini par $U_1 = S_1 T_1$ et, dans un système de coordonnées locales,

$$U_2 = S_1 T_2 + T_1 S_2 + \sum_j D_{\xi}^{(j)} S_1 D_x^{(j)} T_1 + \frac{1}{2 i \pi} \sum_{kl} \chi_{kl} D_{\xi}^{(l)} S_1 D_{\xi}^{(k)} T_1$$

est un élément de

$$\mathcal{E}(X; \mathcal{E}(\mathcal{J}^1_{\cdot}(X); \mathrm{Aff}(\mathcal{J}^2_{\cdot}(X); \mathbf{C})); \rho + \sigma)$$

défini indépendamment du système de coordonnées choisi.

Par tensorisation, on en déduit une application bilinéaire

$$((S_1, S_2), (T_1, T_2)) \to (S_1, S_2) \circ (T_1, T_2)$$

de

$$\mathcal{E}(X; \mathcal{E}(\mathcal{J}^1_{\cdot}(X); \mathrm{Aff}(\mathcal{J}^2_{\cdot}(X); \mathcal{L}(E, F))); \rho)$$
$$\times \mathcal{E}(X; \mathcal{E}(\mathcal{J}^1_{\cdot}(X); \mathrm{Aff}(\mathcal{J}^2_{\cdot}(X); \mathcal{L}(F, G))); \sigma)$$

dans

$$\mathcal{E}(X; \mathcal{E}(\mathcal{J}^1_{\cdot}(X); \mathrm{Aff}(\mathcal{J}^2_{\cdot}(X); \mathcal{L}(E, G))); \rho + \sigma).$$

DÉFINITION 2. — Si $A \in \Gamma^2_{\mathrm{loc}}(X; \mathbf{C}; \mathbf{C}; \rho)$, son $\binom{2}{\rho}$-symbole est le couple

$$(S^1_{\rho}(A), S^2_{\rho}(A)) \in \mathcal{E}(X; \mathcal{E}(\mathcal{J}^1_{\cdot}(X); \mathrm{Aff}(\mathcal{J}^2_{\cdot}(X); \mathbf{C})); \rho)$$

défini de la façon suivante :

si $\alpha \in \mathcal{D}(X)$, à support dans un domaine de carte, égale 1 dans un voisinage de x, si $\widetilde{\alpha A \alpha}$ est l'image de $\alpha A \alpha$ par cette carte et si

$$\widetilde{\alpha A \alpha} - \theta^2_\rho(f_\rho) - \theta^2_{\rho-1}(f_{\rho-1}) \in \mathcal{L}(\mathbf{R}^n; \rho - 2),$$

les images de $S^1_\rho(A)$ et de $S^2_\rho(A)$ au-dessus du domaine de la carte sont données par

$$\widetilde{S^1_\rho(A)}(x, \xi) = f_\rho(x, \xi)$$

et

$$\widetilde{S^2_\rho(A)}(x, \xi, \chi) = f_{\rho-1}(x, \xi) + \frac{1}{4i\pi}\sum_{kl} \chi_{kl} D^{(kl)}_\xi f_\rho(x, \xi).$$

Cette définition ne dépend pas des choix de α et de la carte.

En tensorisant sur chaque carte avec un $\mathcal{L}(E_0, F_0)$, on en déduit, pour tout $A \in \Gamma^2_{loc}(X; E; F; \rho)$, un élément $(S^1_\rho(A), S^2_\rho(A))$ de

$$\mathcal{E}(X; \mathcal{E}(\mathcal{J}^1_\cdot(X); \mathrm{Aff}(\mathcal{J}^2_\cdot(X); \mathcal{L}(E, F))); \rho)$$

qu'on appellera le $\binom{2}{\rho}$-symbole de A.

THÉORÈME 3. — *Le* $\binom{2}{\rho}$*-symbole est un homomorphisme de*

$$\Gamma^2_{loc}(X; E; F; \rho) \quad sur \quad \mathcal{E}(X; \mathcal{E}(\mathcal{J}^1_\cdot(X); \mathrm{Aff}(\mathcal{J}^2_\cdot(X); \mathcal{L}(E, F))); \rho)$$

dont le noyau est constitué par le sous-espace des opérateurs qui, pour tout s, opèrent de $H^s_{loc}(E)$ *dans* $H^{s-\rho+2}_{loc}(F)$.

De plus, si

$$A \in \Gamma^2_{loc}(X; E; F; \rho) \quad et \quad B \in \Gamma^2_{loc}(X; F; G; \sigma),$$

alors

$$(S^1_{\rho+\sigma}(AB), S^2_{\rho+\sigma}(AB)) = (S^1_\rho(A), S^2_\rho(A)) \circ (S^1_\sigma(B), S^2_\sigma(B)).$$

Enfin, si

$$(S_1, S_2) \in \mathcal{E}(X; \mathcal{E}(\mathcal{J}^1_\cdot(X); \mathrm{Aff}(\mathcal{J}^2_\cdot(X); \mathbf{C})); \rho),$$

$(\check{S}_1, \check{S}_2)$ *est l'élément de*

$$\mathcal{E}(X; \mathcal{E}(\mathcal{J}^1_\cdot(X); \mathrm{Aff}(\mathcal{J}^2_\cdot(X); \mathbf{C})); \rho)$$

défini dans un système de coordonnées locales par

$$\check{S}_1(x, \xi) = S_1(x, -\xi),$$

$$\check{S}_2(x, \xi, \chi) = S_2(x, -\xi, \chi) - \sum_j [D^{(j)}_x D^{(j)}_\xi S_1](x, -\xi).$$

Par transposition et tensorisation par l'application identique de Ω^n, on en déduit, pour tout

$$(S_1, S_2) \in \mathcal{E}(X; \mathcal{E}(\mathcal{J}^1_\cdot(X); \mathrm{Aff}(\mathcal{J}^2_\cdot(X); \mathcal{L}(E, F))); \rho)$$

un élément noté $({}^t\check{S}_1, {}^t\check{S}_2)$ de

$$\mathcal{E}(X; \mathcal{E}(\mathcal{J}^1_\cdot(X); \mathrm{Aff}(\mathcal{J}^2_\cdot(X); \mathcal{L}(F^* \otimes_X \Omega^n, E^* \otimes_X \Omega^n))); \rho).$$

Alors si $A \in \Gamma^2_{loc}(X; E; F; \rho)$ on sait déjà que l'opérateur transposé ${}^t A$ appartient à

$$\Gamma^2_{loc}(X; F^* \otimes_X \Omega^n; E^* \otimes_X \Omega^n; \rho)$$

et de plus

$$(S^1_\rho({}^t A), S^2_\rho({}^t A)) = ({}^t\check{S}^1_\rho(A), {}^t\check{S}^2_\rho(A)).$$

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1612.

(*Faculté des Sciences de Rouen.*)

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Ordres boréliens et au sens de J. F. Ritt d'une fonction entière et de sa transformée de Mellin.* Note (*) de M. **Maurice Blambert** et Mme **Suzanne Chavanne**, présentée par M. Paul Montel.

Expressions nouvelles et comparaison des ordres borélien et (R) d'une fonction entière et de sa transformée de Mellin, et des types de ces ordres, au moyen d'une application définie à l'aide des polynomes-sections de degrés successifs de l'élément dirichlétien définissant la fonction entière. Détermination de la valeur de l'ordre borélien et du type de cet ordre, de la transformée de Mellin d'une fonction analytique dont l'étoile rectiligne de Riesz dans $\mathbf{C}$ contient l'origine.

On considère l'ensemble, noté $\mathcal{E}_D(-\infty)$, des fonctions analytiques entières (applications de $\mathbf{C}$ dans $\mathbf{C}$),

$$f:\quad s \to f(s) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n e^{-s\lambda_n}, \qquad \text{avec } \sigma_\Lambda^f = -\infty,$$

où (λ_n) est une D-suite (suite positive, strictement croissante, non bornée). On désigne par $\{f\}$, l'élément dirichlétien ci-dessus définissant la fonction entière f. On pose

$$\forall \sigma \in \mathbf{R}:\quad M_D^f(\sigma) = \operatorname{Sup} |f(\sigma + i\tau)|, \qquad \tau \in \mathbf{R}$$

et

$$\mu(\sigma) = \operatorname{Max}\{|a_n| e^{-\sigma\lambda_n}\}, \qquad n \in \mathbf{N}_+;$$

$$\forall s \in \mathbf{C}:\quad \mathcal{M}^f(s) = \operatorname{Sup}\left|\sum_{n=1}^{p} a_n e^{-s\lambda_n}\right|, \qquad p \in \mathbf{N}_+.$$

On désigne par ρ^f la valeur de l'ordre borélien (ou ordre classique) de f, et par τ^f le type de cet ordre si $\rho^f \in]0, +\infty[$; par ρ_R^f, celle de l'ordre (R) (ordre au sens de J. F. Ritt) de cette fonction, et par τ_R^f le type de cet ordre si $\rho_R^f \in]0, +\infty[$. On rappelle que :

$$\rho_R^f = \overline{\lim}\left\{\frac{l_2 M_D^f(\sigma)}{(-\sigma)}\right\}, \quad \sigma \downarrow -\infty \qquad \text{et} \qquad \tau_R^f = \overline{\lim}\left\{\frac{\log M_D^f(\sigma)}{e^{-\sigma\rho_R^f}}\right\}, \quad \sigma \downarrow -\infty,$$

si $\rho_R^f \in]0, +\infty[$ (où $l_2 x$ a la signification de $\log\log x$).

Posant

$$L = \overline{\lim_{n \uparrow +\infty}}\left\{\frac{\log n}{\lambda_n}\right\},$$

et, si $L < +\infty$, on a

$$\forall \varepsilon > 0,\ \exists C_\varepsilon > 0,\ \forall \sigma \in \mathbf{R}:\quad \mu(\sigma) \leq M_D^f(\sigma) \leq \mathcal{M}_D^f(\sigma) \leq C_\varepsilon \mu(\sigma - L - \varepsilon),$$

avec $\mathcal{M}_D^f(\sigma) = \operatorname{Sup} \mathcal{M}^f(\sigma + i\tau)$, $\tau \in \mathbf{R}$, donc

$$\rho_R^f = \overline{\lim}\left\{\frac{l_2 \mathcal{M}_D^f(\sigma)}{(-\sigma)}\right\}, \qquad \sigma \downarrow -\infty.$$

Posant

$$\nu_{R}^{f}=\overline{\lim}\left\{\frac{l_2\mu(\sigma)}{(-\sigma)}\right\},\qquad \sigma\downarrow-\infty$$

et

$$\omega_{R}^{f}=\overline{\lim}\left\{\frac{l\mu(\sigma)}{e^{-\sigma\nu_{R}^{f}}}\right\},\quad \sigma\downarrow-\infty,\qquad \text{si}\quad \nu_{R}^{f}\in\,]0,+\infty[,$$

on sait que, si $L<+\infty$:

$$\nu_{R}^{f}=\rho_{R}^{f}\qquad \text{et}\qquad \omega_{R}^{f}\leq\tau_{R}^{f}\leq\omega_{R}^{f}e^{L\rho_{R}^{f}}.$$

[τ_{R}^{f} et ω_{R}^{f} n'étant définis que si ν_{R}^{f} et ρ_{R}^{f} appartiennent à $\mathbf{R}_{+}$ (ensemble des réels strictement positifs)]. A ce sujet, et sur des sujets connexes, notamment l'algorithme de J. F. Ritt exprimant ρ_{R}^{f} et celui de Lindelöf-R exprimant τ_{R}^{f} au moyen de a_n et λ_n, on consultera ([1]).

On considère, associées à l'application f, les deux applications suivantes de $\mathbf{C}$ dans $\mathbf{C}$:

$$F:\quad s\to F(s)=\sum_{n=1}^{\infty}|a_n|e^{-s\lambda_n},$$

$$f^{*}:\quad s\to f^{*}(s)=\sum_{n=1}^{\infty}a_n e^{-s\lambda_n^{*}},\qquad \text{avec}\quad \forall n\in\mathbf{N}_{+}:\lambda_n^{*}=\log\lambda_n.$$

Pour plus de simplicité, on suppose $\lambda_1\geq 1$. Il est trivial que F et $f^{*}\in\mathcal{E}_{D}(-\infty)$ et que $\rho_{R}^{F}=\rho_{R}^{f}$ si $L<+\infty$. On prouve facilement que :

$$(1)\qquad \forall\varepsilon>0,\ \exists C_\varepsilon>0,\ \forall s\in\{\mathbf{C}\,|\,\mathbf{R}s=\sigma\geq L+\varepsilon\}:\ \mathfrak{M}^{f^{*}}(s)\leq C_\varepsilon\mathfrak{M}^{f}(s).$$

(2) $\forall s'\neq s$, vérifiant la condition

$$|\operatorname{Arg}(s'-s)|<\omega=\frac{\pi}{2}-\varepsilon\qquad\left(\text{avec }\varepsilon\in\left]0,\frac{\pi}{2}\right[\right),$$

on a

$$M_{c}^{f}(r)\leq C_{\varepsilon}'\,\mathfrak{M}^{f}\left(\frac{-r}{\sin\omega}\right),\qquad \text{avec}\quad M_{c}^{f}(r)=\operatorname{Max}|f(s)|$$

sur le disque $\{\mathbf{C}\,|\,|s|\leq r\}$, $\forall r\in\mathbf{R}_{+}$; où C_ε' est une constante dépendant de ε. De (2) résulte :

$$\rho^{f}\leq\overline{\lim}\left\{\frac{l_2\mathfrak{M}^{f}(-r)}{lr}\right\},\qquad r\uparrow+\infty.$$

On rappelle qu'on sait que $\rho^{f}\geq 1$ (en excluant le cas où $\{f\}$ se réduit à 0). On a

$$(3)\qquad \forall\sigma\in\mathbf{R}:\ \mathfrak{M}^{f}(\sigma)\leq F(\sigma)\leq C_\varepsilon\mathfrak{M}^{f}(\sigma-L-\varepsilon),$$

donc

$$\rho^{F}=\overline{\lim}\left\{\frac{l_2\mathfrak{M}^{f}(-r)}{lr}\right\},\qquad r\uparrow+\infty.$$

Utilisant une expression intégrale bien connue de a_n, on obtient la relation

(4) $$\exists C > 0, \forall \sigma \in \mathbf{R} : \quad M_D^{f^*}(\sigma) \leqq C M_D^{f}(\sigma),$$

donc

$$\rho_R^{f^*} \leqq \rho_R^{f} \quad (\text{et } \tau_R^{f^*} \leqq \tau_R^{f} \text{ si } \rho_R^{f^*} = \rho_R^{f} \in]0, +\infty[),$$

sous la condition $L < +\infty$. $\varepsilon > 0$ arbitraire étant fixé, on considère la famille des sous-ensembles stricts de $\mathbf{R}_-$ (ensemble des réels strictement négatifs) suivants :

$$\forall r \in \mathbf{R}_+ : \quad E_r = \{ \sigma \leqq -(L+\varepsilon) \mid M_D^{f}(\sigma) \leqq M_c^{f}(r) \}.$$

Il est évident que, $\exists r_\varepsilon > 0, \forall r \geqq r_\varepsilon : E_r \neq \emptyset$. Pour $r \geqq r_\varepsilon$, on représente par σ_r^f l'infimum de l'ensemble E_r. De la relation

(5) $$F^*(Z) = \lim \left\{ \left(\frac{1}{\tau_1}\right) \int_{\tau_0}^{\tau_1} f(\sigma + i\tau)\, \Lambda(s, Z)\, d\tau \right\}, \qquad \tau_1 \uparrow +\infty,$$

où

$$\Lambda(s, Z) = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-i\omega_n + s\lambda_n - Z\lambda_n^*}, \quad s = \sigma + i\tau, \qquad \text{avec } \forall n \in \mathbf{N}_+ : a_n = |a_n| e^{i\omega_n}$$

(légitime $\forall Z \in \mathbf{C}$, $\forall s \in \{ \mathbf{C} \mid \mathcal{R}s = \sigma < -L \}$, $L < +\infty$), on déduit

(6) $$\forall r \geqq r_\varepsilon : \quad M_c^{F^*}(r)\, e^{-r\log r + r} \leqq C_\varepsilon M_c^{f}(r)\, e^{-r\log[|\sigma_r^f| - L - \varepsilon]},$$

où la fonction entière F^* est associée à F comme f^* l'est à f et où C_ε est une constante positive dépendant du choix de ε. (F^* et f^* sont respectivement les transformées de Mellin de F et f.) De (6) résulte : $\rho^{f^*} \leqq \rho^{F^*} \leqq \rho^f$. Les propriétés suivantes, P. 1, P. 2, P. 3 sont élémentaires :

P. 1. — *Si $f \in \mathcal{E}_D(-\infty)$ et si (a_n) est positive, alors $\rho^f \geqq 1$. Si $\rho^f = 1$, alors $\tau^f = +\infty$.*

P. 2. — *Sous les mêmes conditions, $\rho^{f^*} = 1$ et $\tau^{f^*} = +\infty$.*

On désigne par $\mathcal{E}_D(\geqq -\infty)$ l'ensemble des fonctions entières définies par prolongement analytique des $\{f\}$, à partir de leurs demi-plans (supposés non vides si $\sigma_A^f > -\infty$) de convergence absolue.

P. 3. — *Si $f \in \mathcal{E}_D(\geqq -\infty)$, alors f est au moins du type maximal de l'ordre 1.*

On peut démontrer (P. 3) en utilisant les propriétés connues de l'ensemble singulier de la transformée de Laplace-Borel d'une fonction entière au plus du type moyen de l'ordre 1. On retrouve ainsi, en le complétant quant au type, un résultat connu. La propriété suivante [où l'on ne suppose pas $f \in \mathcal{E}_D(-\infty)$, et où $\{f^*\}$ est déduit de $\{f\}$ comme il est précisé antérieurement], n'est pas élémentaire.

P. 4. — *Si* $\{f^*\}$ *admet* $\sigma_\lambda^{f^*} < +\infty$ *et si le point* $s = 0$ *appartient à l'étoile rectiligne de Riesz de la branche principale de* f, *alors la fonction analytique* f^* *(définie par prolongement analytique de* $\{f^*\}$*) est entière et du type maximal de l'ordre* 1.

Dans les quatre propriétés antérieures, on exclut le cas où $\{f\}$ se réduit à un polynome dirichlétien. Pour la démonstration de P. 4, on utilise une méthode développée dans [2].

P. 5. — *Si* $f \in \mathcal{E}_0(-\infty)$, *avec exclusion du cas où* $\{f\}$ *se réduit à* 0, *on a*

$$\rho^{f^*} = \overline{\lim} \left\{ \frac{l_2 \mathfrak{M}^{f^*}(-r)}{lr} \right\} = 1, \qquad r \uparrow +\infty.$$

P. 6. — *Si* $f \in \mathcal{E}(-\infty)$ *et si* $L^* = \overline{\lim} \{ \log n / \lambda_n^* \} < +\infty$, $n \uparrow +\infty$, *alors l'ordre* (R) *de* f^* *est égal à* 0.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) *Ann. Scient. Éc. Norm. Sup.*, 79, 1962, p. 353-375.

(2) *Ann. Inst. Fourier*, 8, 1958, p. 367-407.

(Institut Fourier, place du Doyen Gosse, Grenoble, Isère.)

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Ensembles d'algèbres fondamentales.* Note (*) de M. **Alain Bernard**, présentée par M. Jean Leray.

On étudie des ensembles d'algèbres fondamentales sur un compact X. On obtient en particulier une description précise de l'ensemble des algèbres de fonctions continues sur un compact X du plan complexe, contenant les polynomes, dans le cas où X est frontière de la composante connexe non bornée de son complémentaire.

1. Notations. Généralités. — Soit X un espace compact. Nous noterons C(X) l'algèbre des fonctions continues sur X, à valeurs complexes, munie de la norme de la convergence uniforme. Nous dirons que $f \in C(X)$ et u, mesure sur X, sont orthogonales si $\int f\,du = 0$. Soit A une sous-algèbre de C(X); nous noterons M(A) l'ensemble des mesures m sur X, positives, de masse 1, telles que l'ensemble A_m des éléments de A orthogonaux à m soit un idéal de A; nous identifierons X à la partie de M(A) constituée par les mesures de Dirac sur X.

Définition 1. — Soient A une sous-algèbre de C(X), et P une partie de M(A). Nous noterons :

a. $E_P(A)$ l'ensemble des $f \in C(X)$ orthogonales à toute mesure u telle que :

(i) u est orthogonale à A.

(ii) u est singulière par rapport à tout élément de P.

b. $F_P(A)$ l'ensemble des $f \in C(X)$ orthogonales à toute mesure u telle que :

(i) u est orthogonale à A.

(ii) u est absolument continue par rapport à au moins un élément de P.

c. $R_P(A)$ la sous-algèbre fermée de C(X) engendrée par les quotients f/g, où $f \in A$, $g \in A$, g ne s'annule pas sur X, et pour tout $m \in P$, g ne soit pas orthogonale à m.

Proposition 1. — *Soient* A *une sous-algèbre de* C(X) *et* P *une partie de* M(A). *Alors* $E_P(A)$ *et* $F_P(A)$ *sont des sous-algèbres fermées de* C(X), *contenant* A. Si $1 \in A$, $M(F_P(A)) \supset P$. *Si* B *est une sous-algèbre fermée de* C(X) *contenant* A, *telle que* $1 \in B$ *et telle que* $M(B) = P$, *alors* $R_P(A) \subset B$.

2. Algèbres fondamentales.

Définition 2. — Une algèbre A sera dite fondamentale sur le compact X si :

a. A est une sous-algèbre fermée de C(X);

b. $1 \in A$;

c. si m et m' sont deux éléments de M(A) tels que $m-m'$ soit orthogonale à A, alors $m = m'$.

La notion d'algèbre fondamentale est due à G. Lumer [1]. Soit A une algèbre fondamentale; les deux théorèmes suivants, classiques si A est une algèbre de Dirichlet, ont été étendus à ce cas plus large par G. Lumer (Séminaire, Grenoble, 1963-64).

THÉORÈME DE F. ET M. RIESZ. — *Soient* $m \in M(A)$ *et* u *une mesure sur* X *orthogonale à l'idéal* A_m *de* A *formé par les éléments de* A *orthogonaux à* m. *Soit* $u = km + u_s$ *la décomposition de Lebesgue de* u *par rapport à* m. *Alors* u_s *est orthogonale à* A *et* $k \in H^1(A, m)$, *adhérence de* A *dans* $L^1(m)$.

THÉORÈME DES PARTIES DE GLEASON. — *Soient* m *et* m' *deux éléments de* M(A). *Si* m *n'est pas absolument continue par rapport à* m', m *est singulière par rapport à* m'. *Les classes de* M (A) *par rapport à la relation d'équivalence « m et m' sont mutuellement absolument continues » sont les parties de Gleason de* M(A).

De ces théorèmes et de la proposition 1, nous déduisons les propositions suivantes, A désignant toujours une algèbre fondamentale.

PROPOSITION 2. — *Soit* P *une partie de* M(A) *et* $\tilde{P}$ *l'union des parties de Gleason de* M(A) *rencontrant* P. *Alors* :

a. $E_P(A) = E_{\tilde{P}}(A)$ *et* $F_P(A) = F_{\tilde{P}}(A)$;

b. *si* $P = \tilde{P}$ *et si* $P' = M(A) - P$, $E_P(A) \subset F_{P'}(A)$;

c. $A = E_P(A) \cap F_P(A)$.

PROPOSITION 3. — *Soit* A_0 *une algèbre fondamentale incluse dans* A. *Alors :*

a. *si* $P \subset M(A)$, $A \subset F_P(A_0)$;

b. *si* $P = M(A)$, $M(F_P(A_0)) = P$;

PROPOSITION 4. — *Si* m *est un élément de* M(A) — X *tel que* A_m, *ensemble des éléments de* A *orthogonaux à* m, *soit un idéal principal de* A, *alors* $m \notin M(E_{\{m\}}(A))$.

3. ENSEMBLES D'ALGÈBRES FONDAMENTALES. — Dans ce paragraphe A_0 désignera une algèbre fondamentale sur un compact X et $\mathcal{R}$ l'ensemble des sous-algèbres fermées de C(X) contenant A_0. Pour tout $P \subset M(A_0)$, nous noterons $\mathcal{R}_P$ l'ensemble des $A \in \mathcal{R}$ tels que $M(A) = P$.

THÉORÈME 1. — *Si* $A \in \mathcal{R}$, M(A) *est union de parties de Gleason de* $M(A_0)$.

Ce théorème se déduit des propositions 1, 2 *a* et 3 *b*.

THÉORÈME 2. — *Soit* $P \subset M(A_0)$ *tel que* $\mathcal{R}_P$ *ne soit pas vide. Alors* $\mathcal{R}_P$, *ordonné par inclusion, admet un maximum.*

C'est là une simple conséquence de la proposition 3 : $F_P(A_0)$ est le maximum cherché.

Définition 3. — Nous dirons que A_0 vérifie l'hypothèse (H) si pour tout $m \in M(A_0)$ il existe $f \in A_0$ telle que $\int f dm = 0$ et telle que pour tout $m' \in M(A_0)$ avec m' singulière par rapport à m, on ait $\int f dm' \neq 0$.

THÉORÈME 3. — *Soit* $P \subset M(A_0)$ *tel que* $\mathcal{R}_P$ *ne soit pas vide. Si* A_0 *vérifie l'hypothèse* (H), $\mathcal{R}_P$, *ordonné par inclusion, admet un minimum.*

On montre en effet que $R_P(A_0)$ est le minimum cherché, en utilisant le théorème 1 et la proposition 1.

Définition 4. — Nous dirons que A_0 est semi-principale s'il existe une partie P de $M(A_0)$ telle que :

a. $\tilde{P} = M(A_0) - X$;

b. pour tout $m \in P$, l'ensemble $A_{0,m}$ des éléments de A_0 orthogonaux à m est un idéal principal de A_0.

THÉORÈME 4. — *Soit* P *une partie de* $M(A_0)$. *Si* A_0 *est semi-principale, pour que* $\mathcal{R}_P$ *ne soit pas vide il faut et il suffit que* P *contienne* X *et soit union de parties de Gleason de* $M(A_0)$.

On montre en effet, grâce aux propositions 1, 2 *b* et 4, que si P contient X et est telle que $\tilde{P} = P$, alors $E_Q(A_0) \in \mathcal{R}_P$ [si l'on pose $Q = M(A_0) - P$). De plus, de l'étude de l'application $A \rightarrow E_Q(A)$ on déduit le théorème suivant, en utilisant les propositions 2 *b*, 2 *c* et 3.

THÉORÈME 5. — *Soient* P_1 et P_2 *deux parties de* $M(A_0)$ *telles que* $P_1 \supset P_2 \supset X$ *et* P_1 *et* P_2 *soient des unions de parties de Gleason de* $M(A_0)$. *Alors si* A_0 *est semi-principale, il existe une injection croissante de* $\mathcal{R}_{P_1}$ *dans* $\mathcal{R}_{P_2}$ *ordonnés par inclusion.*

COROLLAIRE DES THÉORÈMES 4 ET 5. — *Si* A_0 *est semi-principale, si* $\mathcal{R}_X$ *est réduit à l'algèbre* C(X), *alors* $\mathcal{R}$ *est isomorphe à l'ensemble des parties de l'ensemble des parties de Gleason de* $M(A_0)$ *ne rencontrant pas* X.

4. APPLICATION. — Soient X un compact de C, inclus dans l'adhérence de la composante connexe non bornée de son complémentaire, A_0 la sous-algèbre fermée de C(X) engendrée par les restrictions à X des polynomes en *z*, $\mathcal{R}$ l'ensemble des sous-algèbres fermées de C(X) contenant A_0.

D'après un théorème dû à Walsh ([2]), A_0 est une algèbre de Dirichlet, donc fondamentale; Bishop a démontré que $R_X(A_0) = C(X)$ ([2]); A_0 est trivialement semi-principale; donc le corollaire des théorèmes 4 et 5 s'applique à $\mathcal{R}$.

Soit *p* l'application $m \rightarrow \int z\,dm$ de $M(A_0)$ dans C. *p* est une injection de $M(A_0)$ sur le complémentaire de la composante connexe non bornée du complémentaire de X, telle que, si $A \in \mathcal{R}$, l'image M'(A) de M(A) par *p* est telle que M'(A)—X est ouverte et fermée dans le complémentaire de X. On a donc le théorème suivant, qui généralise le théorème de maximalité de Wermer, et son corollaire, qui généralise le théorème de Mergelyan sur les fonctions analytiques sur un compact.

THÉORÈME 6. — $\mathcal{R}$ *est isomorphe à l'ensemble des parties de l'ensemble des composantes connexes bornées du complémentaire de* X. *Toute telle composante connexe bornée est l'image par* p *d'une partie de Gleason de* $M(A_0)$.

COROLLAIRE DU THÉORÈME 6. — *Pour tout* $A \in \mathcal{R}$ *il existe une partie* Z *ouverte et fermée du complémentaire de* X *telle que* A *soit l'algèbre des restrictions à* X *des fonctions continues sur* $Z \cup X$ *et analytiques sur* Z.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

([1]) G. LUMER, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 70, n° 1, 1964, p. 98-104.

([2]) I. GLICKSBERG et J. WERMER, *Duke Math. J.*, 30, n° 4, 1963, p. 661-666.

(*Institut Fourier, Faculté des Sciences, Grenoble*).

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Relations entre les diverses obstructions relatives à l'existence d'une connexion linéaire invariante sur un espace homogène.* Note de M. **Nguyen Van Hai**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Les trois obstructions à l'existence de trois types de connexion linéaire invariante. Relations entre ces trois obstructions. Rôle de l'invariance par involution de l'image de l'obstruction à l'extension dans l'existence d'une structure d'algèbre de Lie sur une extension de H-modules [1].

On considère la suite exacte :

$$(1) \qquad 0 \to H \to G \xrightarrow{q} M \to 0,$$

où l'on a posé $M = G/H$, G étant une algèbre de Lie et H une sous-algèbre de Lie de G. La représentation linéaire de H dans M sera désignée par ρ.

De (1) on obtient la suite exacte

$$(2) \qquad 0 \to H^0(H, \mathrm{Hom}(M, H)) \to H^0(H, \mathrm{Hom}(M, G)) \to H^0(H, \mathrm{Hom}(M, M)) \to H^1(H, \mathrm{Hom}(M, H)) \ldots.$$

En remontant l'application identique de M qui est considérée comme un élément de $H^0(H, \mathrm{Hom}(M, M))$ en un élément de $H^0(H, \mathrm{Hom}(M, G))$, on définit une application linéaire λ de G dans M telle que $q \circ \lambda =$ Identité. La classe c_1 de $H^1(H, \mathrm{Hom}(M, H))$ représentée par le 1-cocycle c_1 provenant du cobord de λ et défini par

$$(3) \qquad Z \in H, \quad a \in M, \qquad c_1(Z)\, a = [Z, \lambda a] - \lambda \rho(Z)\, a$$

est appelée l'obstruction à l'existence d'une connexion linéaire de type réductif. Elle ne dépend que de G et de H.

Soit $\mathcal{G}$ (resp. $\mathcal{H}$) le groupe de Lie connexe dont l'algèbre de Lie est G (resp. H). On suppose en plus que $\mathcal{G}$ soit effectif. On a d'abord la

Proposition 1. — *Pour que l'espace homogène $V_n = \mathcal{G}/\mathcal{H}$ soit réductif au sens de Nomizu, il faut et il suffit que la classe c_1 soit nulle.*

Soit $\alpha \in \mathrm{Hom}(M, H)$. Désignons par F l'espace des applications bilinéaires symétriques de M dans M de la forme

$$(4) \qquad a, a' \in M, \quad f_\alpha \in F \iff f_\alpha(a, a') = \rho(\alpha a)\, a' + \rho(\alpha a')\, a.$$

Considérons une application linéaire θ de Hom (M, H) dans Hom (M, E), E désignant l'espace des endomorphismes de M, qui transforme α en

$$(5) \qquad a, a' \in M, \qquad (\theta\alpha)\,(a, a') = \frac{1}{2} f_\alpha(a, a').$$

L'image F de θ est un sous-module de Hom (M, E). Les homomorphismes de H-modules

$$(6) \qquad \mathrm{Hom}(M, H) \xrightarrow{\theta} F \to \mathrm{Hom}(M, E)$$

définissent des homomorphismes

$$\text{(7)}\qquad H^1(H, \mathrm{Hom}(M, H)) \overset{\theta}{\to} H^1(H, F) \to H^1(H, \mathrm{Hom}(M, E)).$$

On peut prendre pour obstruction à l'existence d'une connexion de type spécial [*voir* (2)],

$$\text{(8)}\qquad \theta c_1 = c_2.$$

La classe $c_2 \in H^1(H, F)$ dont le représentant c_2 est défini par

$$\text{(9)}\qquad Z \in H,\quad a, a' \in M,\qquad c_2(Z)(a, a') = \rho(c_1(Z)a)a' + \rho(c_1(Z)a')a$$

est appelée l'obstruction à l'existence d'une connexion de type spécial. Elle est l'image de l'obstruction à l'existence d'une connexion de type réductif. On a la

Proposition 2. — *Pour que l'espace homogène $V_n = \mathcal{G}/\mathcal{H}$ admette une connexion de type spécial, il faut et il suffit que la classe c_2 soit nulle.*

De la suite exacte (1), on peut déduire la suite exacte

$$\text{(10)}\qquad 0 \to H^0(H, \mathrm{Hom}(M, E)) \to H^0(H, \mathrm{Hom}(G, E)) \to H^0(H, \mathrm{Hom}(H, E)) \to H^1(H, \mathrm{Hom}(M, E)) \to \ldots$$

Les applications linéaires $\gamma : G \to E$ vérifiant

$$\text{(11)}\qquad Z \in H,\qquad \gamma(Z) = \rho(Z)$$

et

$$\text{(12)}\qquad Z \in H,\quad X \in G,\qquad [\rho(Z), \gamma(X)] = \gamma([Z, X])$$

sont des éléments de $H^0(H, \mathrm{Hom}(G, E))$ tels que leur image commune $\rho \in H^0(H, \mathrm{Hom}(H, E))$ s'envoie dans un élément c_3 de $H^1(H, \mathrm{Hom}(M,E))$ cohomologue à zéro.

On détermine c_3 en calculant le cobord d'une application linéaire $\tilde{\rho} : G \to E$, prolongement de ρ à G qui est choisi tel que $\tilde{\rho}$ s'annule sur λM, λ étant un relèvement de M dans G. On obtient le 1-cocycle c_3 défini par

$$\text{(13)}\qquad Z \in H,\quad a \in M,\qquad c_3(Z)a = -\rho([Z, \lambda a] - \lambda\rho(z)a) = -\rho(c_1(Z)a).$$

La classe c_3 de $H^1(H, \mathrm{Hom}(M, E))$ représentée par c_3 sera appelée l'obstruction à l'existence d'une connexion linéaire invariante. On établit aisément la

Proposition 3. — *Pour que l'espace homogène $V_n = \mathcal{G}/\mathcal{H}$ admette une connexion linéaire invariante par $\mathcal{G}$, il faut et il suffit que la classe c_3 qui est l'image de c_1 soit nulle.*

On est amené à prouver que l'obstruction c_3 est l'image de c_2 dans la suite (7). En associant à tout $\alpha \in \mathrm{Hom}(M, H)$ l'élément $\zeta\alpha$ de $\mathrm{Hom}(M, E)$ défini par

$$\text{(14)}\qquad a, a' \in M,\qquad (\zeta\alpha)(a, a') = -\rho(\alpha a)a',$$

on obtient un homomorphisme de $H^1(H, \mathrm{Hom}(M,H))$ dans $H^1(H, \mathrm{Hom}(M,E))$.

Dans Hom (M, E), on a une involution qui transforme tout β de Hom(M, E) en β' avec

$$a, a' \in M, \qquad (\beta' a) a' = (\beta a') a. \tag{15}$$

Cette involution définit une involution de $H^*(H, \text{Hom}(M, E))$. Montrer que c_3 est l'image de c_2 revient à montrer que la classe c_3 est invariante par cette involution. D'après ce qui précède, la définition des classes c_1, c_2, c_3 ne fait intervenir que la structure de H-module de G. Le problème consiste donc à établir les conditions de l'existence d'une structure d'algèbre de Lie sur une extension de H-modules et à vérifier que l'invariance par involution de l'image c_3 de l'obstruction c_1 est une condition nécessaire pour qu'une classe c_1 provienne d'une suite exacte $0 \to H \to G \to M \to 0$ avec une structure d'algèbre de Lie sur G admettant H pour sous-algèbre.

Soient H une algèbre de Lie, M un H-module et c_1 une classe de $H^1(H, \text{Hom}(M, H))$ dont le représentant sera désigné par c_1. A la classe c_1 correspond une classe d'extensions équivalentes G(M, H) de M par H représentée par la suite exacte :

$$0 \to H \to G \to M \to 0. \tag{16}$$

On cherche les conditions nécessaires et suffisantes pour qu'il existe une structure d'algèbre de Lie sur G avec l'opération crochet :

$$\begin{gathered} Z_1, Z_2 \in H, \qquad a, a' \in M, \\ [(Z_1, a), (Z_2, a')] = ([Z_1, Z_2] + c_1(Z_1) a' \\ \qquad - c_1(Z_2) a + \mathfrak{Z}(a, a'),\ \rho(Z_1) a' - \rho(Z_2) a + b(a, a')), \end{gathered} \tag{17}$$

où $\mathfrak{Z}$ (resp. b) est une fonction bilinéaire et alternée de a, a' à valeurs dans H (resp. M). On trouve les cinq conditions nécessaires et suffisantes suivantes :

$$Z \in H, \quad a \in M, \qquad (dc_1)(Z) a = 0, \tag{L_1}$$

$$Z \in H, \quad a, a' \in M, \qquad \rho(c_1(Z) a) a' - \rho(c_1(Z) a') a = (db)(Z)(a, a'), \tag{L_2}$$

$$\left\{ \begin{gathered} Z \in H, \quad a, a' \in M, \\ c_1(c_1(Z) a) a' - c_1(c_1(Z) a') a - c_1(Z) b(a, a') = (d\mathfrak{Z})(Z)(a, a'), \end{gathered} \right. \tag{L_3}$$

$$\underset{a, a', a'' \in M,}{\mathfrak{S}} \{ c_1(\mathfrak{Z}(a, a')) a'' + \mathfrak{Z}(b(a, a'), a'') \} = 0, \tag{L_4}$$

$$\underset{a, a', a'' \in M}{\mathfrak{S}} \{ \rho(\mathfrak{Z}(a, a')) a'' + b(b(a, a'), a'') \} = 0, \tag{L_5}$$

le signe $\underset{a, a', a'' \in M}{\mathfrak{S}}$ désignant la somme des termes obtenus par permutation circulaire de a, a', a''.

Soit F′ le sous-module de Hom (M, E) composé des applications bilinéaires alternées de M dans M. L'élément b dans (L_2) peut être regardé comme une 0-cochaîne de F′ dont le cobord $(db)(Z)(a, a')$ figure au second membre. On vérifie ainsi qu'une condition nécessaire pour définir sur G

une structure d'algèbre de Lie est que la classe c_3 soit invariante par involution. D'où :

PROPOSITION 4. — *L'obstruction c_3 à l'existence d'une connexion linéaire invariante par $\mathcal{G}$ sur l'espace homogène $V_n = \mathcal{G}/\mathcal{H}$ est l'image de l'obstruction c_2 à l'existence d'une connexion de type spécial.*

On pourrait se baser sur cette propriété d'invariance par involution pour construire un exemple d'un espace homogène non réductif admettant une connexion de type spécial.

(1) Les résultats de cette Note ont pu être obtenus à la suite des entretiens avec M. le Professeur J. L. Koszul, à Grenoble.

(2) NGUYEN VAN HAI, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2065.

(6, *Le-dinh-Duong, Hue, Viet-Nam.*)

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Le problème de l'échantillonnage et de l'interpolation d'un signal.* Note (*) de M. **Jacques Neveu**, présentée par M. Paul Lévy.

Le problème de l'interpolation d'une fonction aléatoire du second ordre a d'importantes applications en analyse numérique et en théorie des signaux; les résultats que nous exposons permettent d'apprécier l'erreur attachée à un procédé d'interpolation donné en fonction de la fréquence d'échantillonnage et de trouver les procédés d'interpolation optimaux, qu'on opère en temps réel ou non.

Soit $X = (X(t), t \in R)$ une fonction aléatoire stationnaire du second ordre, centrée, caractérisée par sa covariance $r(t)$ ou d'une manière équivalente, par sa densité spectrale $W(f)$ dont on supposera l'existence; on a donc

$$r(t) = \int_R \exp(2\pi i f t)\, W(f)\, df.$$

Ayant observé la fonction aléatoire aux instants $t_n = n/f_0$ (n entier), on se propose de la reconstruire par un procédé linéaire et stationnaire; autrement dit, on cherche à approcher la fonction aléatoire X par la fonction X' définie par la formule de filtrage :

(1) $$X'(t) = \sum_n u\left(t - \frac{n}{f_0}\right) X\left(\frac{n}{f_0}\right)$$

à l'aide d'une fonction u donnée, dite d'interpolation. On posera $U(x) = u(x/f_0)$ de manière à ce que la fonction U ne dépende que du processus d'interpolation considéré et ne dépende plus de la fréquence d'échantillonnage f_0; ainsi : 1° l'interpolation par paliers correspond à la fonction $U_p(x)$ indicatrice de l'intervalle $[0, 1[$; 2° l'interpolation linéaire correspond à la fonction d'interpolation $U_l(x) = (1 - |x|)^+$; 3° l'interpolation de Shannon est caractérisée par la fonction

$$U_S(x) = \frac{\sin \pi x}{\pi x}.$$

Il est naturel de mesurer l'erreur du procédé de reconstruction choisi par la quantité

$$e = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} dt\, E([X'(t) - X(t)]^2) = f_0 \int_0^{\frac{1}{f_0}} dt\, E([X'(t) - X(t)]^2)$$

[l'erreur relative vaut alors $e/r(0)$]. Un calcul facile permet d'exprimer e en fonction de la covariance $r(t)$ de X, de la fréquence d'échantillonnage f_0 et de la fonction d'interpolation u; on trouve que

(2) $$e = r(0) - 2f_0 \int_R r(s)\, u(s)\, ds + f_0 \sum_n r\left(\frac{n}{f_0}\right) \int_R u(s)\, u\left(s + \frac{n}{f_0}\right) ds$$

Ce résultat est plus maniable si on l'exprime à l'aide de la densité spectrale W de la fonction aléatoire X; par transformation de Fourier, on obtient en effet la formule définitive suivante :

$$e = \int_{\mathrm{E}} \mathrm{E}\left(\frac{f}{f_0}\right) \mathrm{W}(f)\, df, \tag{3}$$

où E désigne la fonction suivante définie à l'aide de la transformée de Fourier

$$\hat{\mathrm{U}}(x) = \int_{\mathrm{R}} \exp(2\pi i x y)\, \mathrm{U}(y)\, dy$$

de la fonction U :

$$\mathrm{E}(x) = |1 - \hat{\mathrm{U}}(x)|^2 + \sum_{n \neq 0} |\hat{\mathrm{U}}(x+n)|^2. \tag{4}$$

On remarquera que la fonction E ne dépend ni de f_0 ni de la structure statistique de X, mais seulement du procédé de reconstruction choisi [la structure statistique de X, la fréquence d'échantillonnage et la fonction d'interpolation interviennent donc séparément de manière très visible dans (3)]. Pour les « bons » processus d'interpolation, entre autres ceux cités ci-dessus, la fonction E s'annule à l'origine comme une puissance (paire) de x et est bornée sur R; pour de tels procédés, la formule (3) montre qu'on a effectivement : $e \to 0$ lorsque $f_0 \to \infty$. La rapidité de cette convergence est conditionnée par les vitesses de décroissance de E en o et de la densité spectrale en ∞ ; la formule (3) permet de la calculer très facilement dans chaque cas particulier.

Pour une fréquence d'échantillonnage et une densité spectrale données, il existe un procédé de reconstruction optimal; la technique classique des moindres carrés conduit aisément aux formules suivantes pour la transformée de Fourier $\hat{u}_{\mathrm{opt}}$ de la fonction d'interpolation optimale et pour l'erreur (minimale) correspondante :

$$\hat{u}_{\mathrm{opt}}(f) = \frac{\mathrm{W}(f)}{f_0 \sum_n \mathrm{W}(f + n f_0)}, \qquad e_{\mathrm{opt}} = \int_{\mathrm{R}} [1 - \hat{u}_{\mathrm{opt}}(f)]\, \mathrm{W}(f)\, df. \tag{5}$$

On notera que la fonction u_{opt} est une fonction paire sur R puisque sa transformation de Fourier est réelle. Le résultat que constitue la formule (5) a été obtenu indépendamment de nous par G. Bonnet qui a eu l'idée de nous le faire savoir ([1]).

On retrouve sur la formule (5) le théorème d'échantillonnage dit de Shannon mais dû en fait à Poisson : si le support de la densité spectrale est contenu dans $[-f_0/2, +f_0/2]$, la fonction d'interpolation optimale est celle de l'exemple 3 et l'erreur correspondante étant dans ce cas particulier égale à o, on a même $\mathrm{X}'(t) = \mathrm{X}(t)$.

Pour que les variables $X'(t)$ possèdent la propriété (importante pour les applications en « temps réel ») de ne dépendre respectivement que des variables $X(n/f_0)$ antérieures à t, il faut et il suffit que la fonction d'interpolation u s'annule sur $]-\infty, 0]$. Parmi les fonctions d'interpolation de support $[0, \infty[$, la fonction d'interpolation minimisant l'erreur e pour une fréquence f_0 et une densité W données est la solution du système d'équations

$$r(s) = \sum_n r\left(\frac{n}{f_0}\right) u_{\text{opt}}\left(s + \frac{n}{f_0}\right) \qquad (s > 0).$$

Lorsque la densité spectrale W est une fonction rationnelle n'admettant que des pôles simples, la transformée de Fourier de cette fonction optimale est donnée par la formule :

$$\hat{u}_{\text{opt}}(f) = P(f) \prod_\alpha \frac{\exp\left(2\pi i \frac{f - f_\alpha}{f_0}\right) - 1}{f - f_\alpha} \prod_\beta \frac{1}{\exp\left(2\pi i \frac{f - f'_\beta}{f_0}\right) - 1},$$

où *a*. les f_α désignent les pôles de W dans le demi-plan $(\mathcal{I} f < 0)$; *b*. les f'_β sont tels que les $f'_\beta + nf_0$ (n entier) représentent tous les zéros dans le demi-plan $(\mathcal{I} f < 0)$ de la fonction analytique $\sum_n W(f + nf_0)$; *c*. P désigne le polynome de degré strictement inférieur au nombre de pôles f_α de W qui est tel que $\hat{u}_{\text{opt}}(f_\alpha) = 1$.

On peut considérer plus généralement les fonctions d'interpolation nulles sur un intervalle $]-\infty, a]$; lorsque $a > 0$, on doublera ainsi le problème d'interpolation d'un problème de prévision. Les résultats auxquels on peut aboutir en ce qui concerne le problème d'optimisation sont analogues à ceux obtenus ci-dessus dans le cas $a = 0$.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) G. Bonnet, *Comptes rendus*, à paraître.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre Curie*, *Paris*, 5e.)

PLANS D'EXPÉRIENCE. — *Sur certains groupes de substitutions entraînant l'existence de tableaux orthogonaux.* Note (*) de M. **Francis Maurin**, présentée par M. Henri Villat.

1. Définition d'un tableau orthogonal. — Soit (a_{ij}) une matrice de r lignes $(i = 1, \ldots, r)$ et N colonnes $(j = 1, \ldots, N)$ dont les éléments sont pris dans l'ensemble $\{e_0, e_1, \ldots, e_{s-1}\}$. Soit (P) la propriété suivante :

Toute sous-matrice de t lignes, n colonnes $(t \leqq r)$ *extraite de la matrice* (a_{ij}) *est telle que tous les t-vecteurs qu'il est possible de former à l'aide des éléments* $e_0, e_1, \ldots, e_{s-1}$ *soient représentés chacun à* λ *exemplaires par les colonnes de la sous-matrice* (t, N).

Une matrice (a_{ij}) possédant (P) est appelée tableau orthogonal de force t, possédant r contraintes, d'indice λ. On désigne un tel tableau par ses quatre caractéristiques (λ, r, s, t). On remarque que $N = \lambda s^t$.

2. Définition d'un groupe sous-transitif. — Soient $G_i (i = 1, 2, \ldots, r)$ des groupes de substitutions opérant sur le même ensemble de lettres E et transitifs sur E. Un sous-groupe H du produit cartésien $G_1.G_2\ldots G_r$ opérant sur E sera dit sous-transitif d'ordre t $(t \leqq r)$ sur E^r, s'il possède la propriété suivante :

Étant donnés un r-vecteur $A = (a_1, a_2, \ldots, a_r)$ *et un t-vecteur* $A' = (a_{i_1}, a_{i_2}, \ldots, a_{i_t})$ *extrait de* A *(où* a_{i_1} *occupe le rang* $i_1, \ldots, a_{i_t}$ *occupe le rang* i_t*) et un t-vecteur arbitraire* $B' = (b_{i_1}, b_{i_2}, \ldots, b_{i_t})$*, il existe au moins un élément* $\alpha \in H$ *et un r-vecteur* $B = (b_1, b_2, \ldots, b_r)$ *tels que* $\alpha A = B$ *et que* B' *soit extrait de* B *(où* b_{i_1} *occupe le rang* $i_1, \ldots, b_{i_t}$ *occupe le rang* i_t *et cela quels que soient* A, A' *extrait de* A, *et* B'.

Un complexe de $G_1.G_2\ldots G_r$ possédant cette propriété est aussi dit sous-transitif d'ordre t.

3. Théorème. — L'existence d'un sous-groupe H du produit cartésien $\prod_{i=1}^{r} G_i$ (G_i, groupe transitif sur l'ensemble E tel que card $E = s, \forall i$) sous-transitif d'ordre t sur E'' entraîne l'existence d'un tableau orthogonal (λ, r, s, t).

[Nous dirons qu'un système T de t lettres (dont certaines peuvent être identiques) $a_1, a_2, \ldots, a_t$ occupe la place $P(i_1, \ldots, i_t)$ dans un vecteur V de dimension r si la $i_1^{\text{ième}}$ ligne de V est occupée par $a_1, \ldots$, la $i_t^{\text{ième}}$ ligne de V est occupée par a_t. Plus brièvement, nous dirons que T occupe la place P dans V.]

Étant donné un système T occupant la place P dans un vecteur V, il existe s^t éléments distincts de H qui transforment V en des vecteurs $V_1, V_2, \ldots, V_{s^t}$ tels que la place P soit occupée par chacun de tous les systèmes possibles d'ordre t. Soit λ l'ordre du sous-groupe L de H qui

laisse le système T immobile. On montre que tous les éléments de H remplaçant V par un vecteur possédant un système $\tau \neq T$ à la place P sont de la forme hl_i ($h \in H$ et possédant cette propriété, et $l_i \in L$). Il en résulte que l'ordre de H est $\lambda s'$ et que si l'on applique à V tous les éléments de H et qu'on les juxtapose, on obtient bien un tableau orthogonal (λ, r, s, t).

4. Méthode de construction de groupes sous-transitifs.

Théorème 1. — *Soient* H *un sous-groupe sous-transitif d'ordre* I *du produit cartésien* $\prod_{i=1}^{r} G_i$, *les* G_i *étant des groupes transitifs opérant sur le même ensemble de lettres* E, H_i *le sous-groupe de* G_i *induit par* H *sur* E, $H_{\bar{i}}$ *le sous-groupe de* $\prod_{j=1}^{r} G_j (j \neq i)$ *induit par* H *sur* E^{r-1}, h_i *le sous-groupe de* H_i *formé des éléments de* G_i *intervenant avec les éléments unités des autres groupes* G_i *dans* H, *et enfin* $h_{\bar{i}}$ *le sous-groupe de* $H_{\bar{i}}$ *formé des éléments de* $\prod_{j=1}^{r} G_j (j \neq i)$ *intervenant avec l'élément unité de* G_i *dans* H. *Alors* h_i *est normal dans* $H_{\bar{i}}$, $h_{\bar{i}}$ *est normal dans* $H_{\bar{i}}$. *De plus,* H_i/h_i *et* $H_{\bar{i}}/h_{\bar{i}}$ *sont isomorphes. On peut écrire*

$$H_i = \sum_l h_i u_l \qquad \text{et} \qquad H_{\bar{i}} = \sum_l h_{\bar{i}} v_l,$$

où $h_i u_l$ *correspond à* $h_{\bar{i}} v_l$ *dans l'isomorphisme.*

Enfin les éléments de H *sont de la forme* (g_1, g_2), *où*

$$g_1 \in h_i u_l \qquad \text{et} \qquad g_2 \in h_{\bar{i}} v_l.$$

La démonstration du théorème précédent est immédiate.

Supposons qu'on connaisse un groupe sous-transitif d'ordre I sur E^{r-1} sous-groupe de $\prod_{i=1}^{r=1} G_i$. Donnons-nous G_r transitif sur E. On se propose de construire un sous-groupe H de $\prod_{i=1}^{r} G_i$ qui soit sous-transitif d'ordre I sur E et tel que $H_{\bar{r}}$ soit identique à H′ et que l'ordre de H soit égal à celui de $H'[H] = [H']$. L'application du théorème 1 conduit au théorème suivant :

Théorème 2. — *Étant donné un groupe* H′ *sous-groupe de* $\prod_{r-1}^{i=1} G_i$, *et sous-transitif d'ordre* I *sur* E^{r-1} *les* G_i *étant des groupes transitifs sur* E), *une condition nécessaire et suffisante pour qu'on puisse construire* H *de même ordre que* H′, *sous-groupe de* $\prod_{i=1}^{r} G_i$, *sous-transitif d'ordre* I *sur* E

et dont la restriction aux r — 1 premières composantes soit H′, *est qu'il existe un sous-groupe normal* $\mathcal{N}_{\mathrm{H}'}$ *de* H′ *tel que* $\mathrm{H}'/\mathcal{N}_{\mathrm{H}'}$ *soit isomorphe à un groupe de substitutions transitif sur* E.

Supposons maintenant que H′ est sous-transitif d'ordre $t \leq r-1$, sur E et essayons d'obtenir H sous-groupe de $\prod_{i=1}^{r} \mathrm{G}_i$, sous-transitif d'ordre t sur E^r, tel que sa restriction à ses $r-1$ premières composantes soit H′ et sa restriction à sa dernière composante soit G_r. (Cela est bien la façon la plus générale d'ajouter une composante à H′, car réciproquement étant donné un groupe H sous-transitif d'ordre t, sa restriction à l'une de ses composantes est un groupe transitif sur E et sa restriction à un ensemble de $r-1$ composantes est aussi un groupe sous-transitif d'ordre t sur E^{r-1}, à condition que $r-1 \geq t$.)

Nous voulons de plus que $[\mathrm{H}] = [\mathrm{H}']$. H doit *a fortiori* être sous-transitif d'ordre 1. Le théorème 2 nous indique donc qu'il doit exister $\mathcal{N}_{\mathrm{H}'}$ sous-groupe normal de H′ et G tels que $\mathrm{H}'/\mathcal{N}_{\mathrm{H}'} \simeq \mathrm{G}_r$ et que H résulte du produit cartésien de chaque élément de G_r par la classe correspondante de $\mathcal{N}_{\mathrm{H}'}$ dans H′.

Soient $e_0, e_1, \ldots, e_\mu$ les éléments de G_r qui conservent la lettre $a_1 \in \mathrm{E}$ et $e_0\beta_i, e_1\beta_i, \ldots, e_\mu\beta_i$ les éléments de G_r qui transforment a_1 en $a_i \in \mathrm{E}$ (e_0 est l'élément neutre de G_r);
et soient : $\mathcal{N}_{\mathrm{H}'}e'_0, \mathcal{N}_{\mathrm{H}'}e'_1, \ldots, \mathcal{N}_{\mathrm{H}'}e'_\mu; \mathcal{N}_{\mathrm{H}'}e'_0\beta'_i, \mathcal{N}_{\mathrm{H}'}e'_1\beta'_i, \ldots, \mathcal{N}_{\mathrm{H}'}e'_\mu\beta'_i$ les éléments correspondant aux éléments de G_r dans l'isomorphisme $\mathrm{H}'/\mathcal{N}_{\mathrm{H}'} \simeq \mathrm{G}_r$.

Pour que H soit sous-transitif d'ordre t, il faut que le complexe $\bigcup_{k=0}^{\mu} \mathcal{N}_{\mathrm{H}'}e_k$ soit sous-transitif d'ordre $t-1$ et l'on montre qu'alors les complexes $\bigcup_{k=0}^{\mu} \mathcal{N}_{\mathrm{H}'}e'_k\beta'_i$ sont aussi sous-transitifs d'ordre $t-1$.

Si, pour classer les substitutions de G_r, nous nous attachons aux lettres $a_2, \ldots, a_s \in \mathrm{E}$, nous obtenons des conditions nécessaires analogues à « $\bigcup_{k=0}^{\mu} \mathcal{N}_{\mathrm{H}'}l_k$ sous-transitif d'ordre $t-1$ » et l'ensemble de toutes ces conditions est suffisant pour que H soit sous-transitif d'ordre t. Nous obtenons le théorème suivant :

Théorème 3. — *Étant donné un groupe* H′ *sous-groupe de* $\prod_{i=1}^{r-1} \mathrm{G}_i$ *et sous-transitif d'ordre t sur* E^{r-1} (*les* G_i *étant transitifs sur* E), *une condition nécessaire et suffisante pour qu'on puisse construire un groupe* H *de même ordre que* H′ *sous-groupe de* $\prod_{i=1}^{r} \mathrm{G}_i$, *sous-transitif d'ordre t sur* E^r *et tel que*

sa restriction aux $r-1$ *premières composantes soit* H′ *est qu'il existe un sous-groupe normal* $\mathcal{N}_{H'}$ *de* H′ *tel que* $H'/\mathcal{N}_{H'}$ *soit isomorphe à un groupe de substitutions* G_r *transitif sur* E *et que les images dans* $H'/\mathcal{N}_{H'}$ *des sous-groupes* $K_1, K_2, \ldots, K_s$ *fixant respectivement les lettres* $a_1, a_2, \ldots, a_s \in E$ *forment des complexes de* H′ *sous-transitifs d'ordre* $t-1$.

On remarque que si $\mathcal{N}_{H'}$ est lui-même sous-transitif d'ordre $t-1$, alors la dernière condition du théorème 3 est réalisée, mais cela n'est pas nécessaire.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(*Institut de Statistique de l'Université de Paris, 9, quai Saint-Bernard, Paris,* 5e.)

VISCOPLASTICITÉ. — *Propriétés viscoplastiques des vases marines.* Note (*) de M. **Wlodzimierz Parzonka**, présentée par M. Henri Villat.

1. Le rôle de la connaissance des propriétés rhéologiques des vases marines est analogue à celui des vases des eaux douces [*cf.* (4)]; elle est nécessaire pour l'étude dynamique de ce milieu, en particulier pour les questions des courants d'eau vaseuse (underflow) et du dévasement par dragage. Les propriétés physiques des vases marines diffèrent pourtant de celles des vases des eaux douces; la décomposition de la matière organique est beaucoup plus forte ici [*cf.* (1), (2)]. D'après Bourcart et Francis-Bœuf (1) la teneur en parties organiques des vases marines varie entre 2 et 10 %, et celle des vases des eaux douces entre 10 et 20 %. En accord avec les conclusions de notre Note (4) concernant l'influence de la substance organique sur les propriétés viscoplastiques des vases on pourrait s'attendre à ce que les valeurs de s'_{lim} des vases marines soient bien inférieures à celles des vases des eaux douces.

Tableau I.

Valeurs de τ_0 et η_p pour les vases marines étudiées.

Vase.	N° mixt.	s'.	τ_0.	η_p.	$\frac{\tau_0}{\eta_p}$.
Brila	1	0,312	112	0,14	800
	2	0,345	219	0,25	876
	3	0,383	497	0,38	1 309
	4	0,402	648	0,49	1 322
Bouin (digue nord)	1	0,421	73	0,14	521
	2	0,476	284	0,33	860
	3	0,517	594	0,59	1 008
Havre (chenal ext.)	1	0,506	50	0,125	400
	2	0,540	85	0,18	472
	3	0,611	210	0,35	600
Havre (avant-port)	1	0,359	47	0,10	470
	2	0,429	116	0,20	580
	3	0,468	237	0,33	718
	4	0,498	575	0,58	991
Havre (Bassin Ducrocq)	1	0,319	96	0,12	800
	2	0,349	169	0,18	939
	3	0,386	375	0,32	1 172
	4	0,424	721	0,44	1 639

2. Pour vérifier cette thèse et déterminer les caractéristiques physiques et rhéologiques des vases marines, nous avons entrepris l'étude de cinq vases marines [vase Brila, vase Bouin (digue nord), et trois vases du Havre]. Nous avons déterminé les valeurs des constantes rhéologiques τ_0 et η_p

des vases en question pour quelques concentrations s' différentes, ainsi que les valeurs des coefficients des fonctions $\tau_0 = f(s')$ et $\eta_p = f(s')$: concentration limite s'_{lim} et exposants n_{τ_0} et m_{η_p} [cf. (3)].

Le tableau I montre la variation de τ_0 et η_p, et du rapport de ces valeurs avec la concentration s'. τ_0 et η_p croissent rapidement avec s', analogiquement avec les essais précédents [(3), (4)]. Quant à τ_0/η_p, sa variation avec s' est beaucoup plus lente que celles de τ_0 et η_p.

Les résultats ci-dessus ont permis de déterminer les valeurs de la concentration limite s'_{lim} et des exposants m_{η_p} et n_{τ_0} d'après la méthode présentée dans la Note (3) basée sur le diagramme τ_0, $\eta_p = f(s')$ en échelle logarithmique.

Les valeurs des propriétés physiques principales et des caractéristiques rhéologiques des vases étudiées sont comparées dans le tableau II.

Tableau II.

Propriétés physiques principales et caractéristiques rhéologiques des vases marines étudiées.

Vase marine.	Propriétés physiques. Granulométrie. Diamètre moyen (d_{50}) (μ).	Granulométrie. Teneur en grains ($d < 20$ μ) (%).	Teneur en substances organiques (%).	Teneur en sel (%).	Coefficients rhéologiques. s'_{lim}.	n_{τ_0}.	m_{η_p}.
Brila	9	67	3,64	4,15	0,17	7,66	4,40
Digue nord	67	22	1,85	2,85	0,29	11,35	6,99
Havre (chenal ext.)	173	10	1,49	2,5	0,33	8,72	5,80
Havre (avant-port)	69	26	2,70	3,90	0,226	7,72	4,92
Havre (Bassin Ducrocq)	18	55	4,20	4,4	0,18	7,69	4,34

Ce tableau met en évidence l'influence de la teneur en parties organiques sur les propriétés viscoplastiques des vases marines. Les valeurs de s'_{lim} sont déterminées en premier lieu par la teneur en parties organiques, en deuxième lieu par la teneur en particules fines. Au contraire, les valeurs des exposants n_{η_p} et m_{τ_0} croissent plus vite avec la teneur en grains fins inférieurs à 20 μ.

Les conclusions ci-dessus sont analogues à celles obtenues d'après les essais avec les vases des eaux douces [(cf. (4)].

En comparant les valeurs des propriétés physiques et rhéologiques des vases marines présentées ici avec celles des vases des eaux douces [cf. (4)], on peut dire que :

a. La teneur en parties organiques des vases des eaux douces est bien supérieure à celle des vases marines, ce qui confirme les conclusions de (1);

b. A la suite de ce fait, les propriétés rhéologiques apparaissent plus vite pour les vases des eaux douces;

c. La croissance des constantes rhéologiques τ_0 et η_p, décrite par les coefficients n_{τ_0} et m_{η_p} est plus rapide pour les vases marines.

Le tableau II montre aussi nettement la variation de propriétés physiques et rhéologiques des vases marines le long de l'embouchure de la Seine. En allant vers la mer, la teneur en sel augmente, ainsi que la teneur en grains fins et en parties organiques par suite de la sédimentation plus lente de grains légers. Les valeurs des coefficients rhéologiques croissent en correspondance avec le changement des propriétés physiques, la vase de même concentration s' devient de plus en plus viscoplastique (rigide) avec l'augmentation de la teneur en grains fins et en particules organiques qui sédimentent plus loin de l'embouchure.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) J. BOURCART et CL. FRANCIS-BŒUF, *La vase*, Hermann et Cie, Paris, 1942.

(2) V. ROMANOSVKY, *Thèse*, Université de Paris, 1948.

(3) W. PARZONKA, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5583.

(4) W. PARZONKA, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5793.

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides de l'Université de Grenoble, 46, avenue Félix Viallet, Grenoble, Isère.*)

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur le calcul des forces aérodynamiques exercées par un fluide parfait incompressible, en mouvement irrotationnel, sur une double grille symétrique.* Note (*) de M. **Pierre Capodanno**, présentée par M. Henri Villat.

1. On considère, dans un plan (z), une double grille symétrique constituée par les couples de profils $\ldots, (C_{-n}, C'_{-n}), \ldots, (C_0, C'_0), \ldots, (C_n, C'_n), \ldots,$ C_0 et C'_0 étant symétriques par rapport à l'axe réel et (C_{j+1}, C'_{j+1}) se déduisant de (C_j, C'_j) par la translation ih. En transformant la grille par $\zeta = e^{(2\pi/h)z}$ en deux profils fictifs et en appliquant à ces derniers une méthode classique ([1]), on montre qu'on passe de la double grille à la couronne circulaire $q \leqq |Z| \leqq 1/q$ par une transformation de la forme

$$z = \frac{h}{2\pi}\left[\log\frac{Z - e^{is_0}}{Z - e^{is_1}} + \lambda_0 + \sum_{n=1}^{\infty}\lambda_n Z^n + \sum_{n=1}^{\infty}\bar{\lambda}_n Z^{-n}\right].$$

Les points e^{is_0} et e^{is_1} correspondent aux points à l'infini amont et aval du plan de la grille et les circonférences $|Z| = 1$, $|Z| = |q$, $|Z| = 1/q$ à l'axe réel de ce plan, aux (C_j), aux (C'_j) respectivement.

2. L'écoulement à circulations autour des éléments de la grille se réduit à deux écoulements uniformes de vitesses complexes $V_0 e^{-i\alpha_0}$ et $V_1 e^{-i\alpha_1}$ aux points à l'infini amont et aval du plan de la grille et a pour image dans le plan (Z) des écoulements de tourbillon-source placés aux points e^{is_0} et e^{is_1}.

La méthode des images fournit alors le potentiel complexe $f(Z)$, soit sous forme de développement en série, soit en utilisant un procédé de M. Villat ([2]), sous une forme plus condensée, en faisant intervenir la théorie des fonctions elliptiques.

L'expression de df/dZ peut être ainsi mise sous la forme :

$$\begin{aligned}\frac{df}{dZ} = \frac{h\omega_1}{2i\pi^2 Z}\Bigg[& V_0 e^{-i\alpha_0}\zeta\left(\frac{\omega_1}{i\pi}\log Z - \frac{\omega_1}{\pi}s_0\right) + V_0 e^{i\alpha_0}\zeta_3\left(\frac{\omega_1}{i\pi}\log Z - \frac{\omega_1}{\pi}s_0\right) \\ & - V_1 e^{-i\alpha_1}\zeta\left(\frac{\omega_1}{i\pi}\log Z - \frac{\omega_1}{\pi}s_1\right) - V_1 e^{i\alpha_1}\zeta_3\left(\frac{\omega_1}{i\pi}\log Z - \frac{\omega_1}{\pi}s_1\right) \\ & + \frac{2\eta_1}{\pi}V_0\cos\alpha_0(s_0 - s_1)\Bigg] + \frac{i(\Gamma' - \Gamma)}{4\pi Z}\end{aligned}$$

(où $\omega_1 > 0$; $\omega_3/i > 0$; $q = e^{-(\pi\omega_3/2i\omega_1)}$), avec

$$V_1\cos\alpha_1 = V_0\cos\alpha_0,$$
$$\Gamma + \Gamma' = h(V_1\sin\alpha_1 - V_0\sin\alpha_0)$$

Γ et Γ' désignant les circulations autour des C_j et C'_j respectivement.

3. Le calcul des efforts aérodynamiques qui s'exercent sur un couple de profils ne présente pas plus de difficultés que dans le cas d'une grille

simple ([3]). Le calcul des efforts s'exerçant sur un élément se simplifie quelque peu en remarquant que, dans la couronne $q \leq |Z| \leq 1/q$, on peut écrire $(1/Z)\,(dZ/dz)$ sous la forme

$$\frac{1}{Z}\frac{dZ}{dz} = \mu_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \mu_n Z^n - \sum_{n=1}^{\infty} \bar{\mu}_n Z^{-n} \qquad (\mu_0 \text{ imaginaire pur}).$$

Sur $|Z| = q$, $[(2\pi/h)\, Z(df/dZ)]^2$ est susceptible d'un développement de la forme

$$b_0 + \sum_{n=1}^{\infty} b_n Z^n + \sum_{n=1}^{\infty} q^{2n}\, \bar{b}_n Z^{-n} \qquad (b_0 \text{ réel}),$$

dont les coefficients s'expriment en fonction de Γ, V_0, α_0, V_1, α_1, s_0, s_1, q.

On obtient ainsi l'affixe conjugué de la résultante des efforts s'exerçant sur un C_j :

$$X_{C_j} - iY_{C_j} = -\frac{\rho h^2}{4\pi}\left[b_0\mu_0 - \sum_{n=1}^{\infty} b_n \bar{\mu}_n + \sum_{n=1}^{\infty} q^{2n}\, \bar{b}_n \mu_n \right].$$

Pour un C'_j, il suffit de changer le signe du second membre et d'y remplacer q par $1/q$.

On peut également calculer les moments résultants par rapport à l'origine du plan (z) en opérant comme dans le cas d'une grille simple ([3]).

4. Dans le cas où chaque profil de la grille présente une pointe, la condition de Joukowski fournit les relations

$$V_1 \sin\alpha_1 \left[i\eta_3 + 2\mathcal{J}\zeta\left(\frac{\omega_3}{2} - \frac{\omega_1}{\pi}s_1\right)\right] = V_0 \sin\alpha_0 \left[i\eta_3 + 2\mathcal{J}\zeta\left(\frac{\omega_3}{2} - \frac{\omega_1}{\pi}s_0\right)\right],$$

$$\Gamma - \Gamma' = \frac{4h\omega_1}{\pi} V_0 \cos\alpha_0 \left[\mathcal{R}\zeta\left(\frac{\omega_3}{2} - \frac{\omega_1}{\pi}s_1\right) - \mathcal{R}\zeta\left(\frac{\omega_3}{2} - \frac{\omega_1}{\pi}s_0\right) + \frac{\eta_1}{\pi}(s_1 - s_0)\right]$$

de sorte que la donnée de V_0 et α_0 détermine complètement l'écoulement.

Les expressions de la résultante et du moment, calculées comme il vient d'être dit au paragraphe 3, deviennent des formes quadratiques en $\cos\alpha_0$ et $\sin\alpha_0$.

Quand on fait varier la direction de la vitesse à l'infini amont, le support de chaque résultante enveloppe une conique, tandis que celui de la résultante des efforts globaux s'exerçant sur un couple (C_j, C'_j) passe par un point fixe.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) *Voir* H. Villat, *Ann. Éc. Norm. Sup.*, 3e série, 1921, p. 201.

(2) *Voir* H. Villat, *Rend. Circ. mat. Palermo*, 1911, p. 32.

(3) *Voir* P. Capodanno, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1146.

(*Faculté des sciences de Montpellier,*
14, rue du Collège, Montpellier, Hérault.)

AÉROTHERMIQUE. — *Transfert de chaleur dans un écoulement radial divergent d'un fluide visqueux incompressible entre deux plans parallèles.* Note (*) de M. **Frank Kreith**, présentée par M. Henri Villat.

L'écoulement radial divergent d'un fluide visqueux incompressible entre deux plans parallèles a récemment été étudié par plusieurs auteurs [(1) à (4)]. Ceux-ci ont montré, théoriquement et expérimentalement [(1), (2)] que la distribution des vitesses est approximativement parabolique lorsque le rapport r/a est grand, a étant la distance entre les deux plans. Aux abords de l'entrée, la distribution des vitesses est approximativement uniforme. Il a été établi expérimentalement que l'écoulement est laminaire lorsque $q_v \rho\, a/2\mu r^2 < 14,5$, q_v étant le débit volumique, ρ la densité et μ la viscosité.

Une méthode de calcul de la distribution des températures et de la densité de flux de chaleur en écoulement radial divergent est présentée.

L'équation de l'énergie pour un écoulement permanent s'écrit, en coordonnées cylindriques,

$$w\frac{\partial T}{\partial z} + u\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{v}{r}\frac{\partial T}{\partial \Phi} = \left(\frac{\lambda}{c_p \rho}\right)\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 T}{\partial \Phi^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right), \tag{1}$$

si les propriétés du fluide sont uniformes. En écoulement à symétrie radiale, tous les termes se rapportant à l'azimuth Φ sont nuls, et, si les deux surfaces sont proches l'une de l'autre, la composante transversale w de la vitesse de l'écoulement est négligeable. On a également montré (5) que, lorsque le nombre de Péclet Pe est égal ou supérieur à 50, la conduction dans la direction de l'écoulement est négligeable vis-à-vis de la conduction normale à la surface de transport de chaleur, c'est-à-dire que

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \ll \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}.$$

L'équation de continuité pour un écoulement à symétrie radiale s'écrit

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(ur) + \frac{\partial w}{\partial z} = 0, \tag{2}$$

mais, pour un écoulement transversal négligeable, cette équation peut s'écrire

$$u = \left(\frac{\frac{q_v}{2\pi a}}{r}\right)\left(\frac{f(z)}{a}\right), \tag{3}$$

où

$$\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} f(z)\, dz = a. \tag{4}$$

En remplaçant u par sa valeur dans l'équation (1), et en tenant compte des simplifications faites ci-dessus, il vient

$$\left[\left(\mathrm{Pe}\frac{f(z)}{a}\right)-1\right]\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}=\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \tag{5}$$

où

$$\mathrm{Pe}=\frac{c_p q_v \rho}{2\pi a\lambda}.$$

Introduisons les variables sans dimensions $\bar{r}=2r/a$, $\bar{z}=2z/a$, $\theta=(T-T_p)/(T_0-T_p)$ ainsi que la variable $\tau=(\bar{r}^2-\bar{r}_1^2)/2\,\mathrm{Pe}$, où r_1 est le rayon à l'entrée du fluide (*fig.* 1), r_2 le rayon à la sortie, T_p la tempéra-

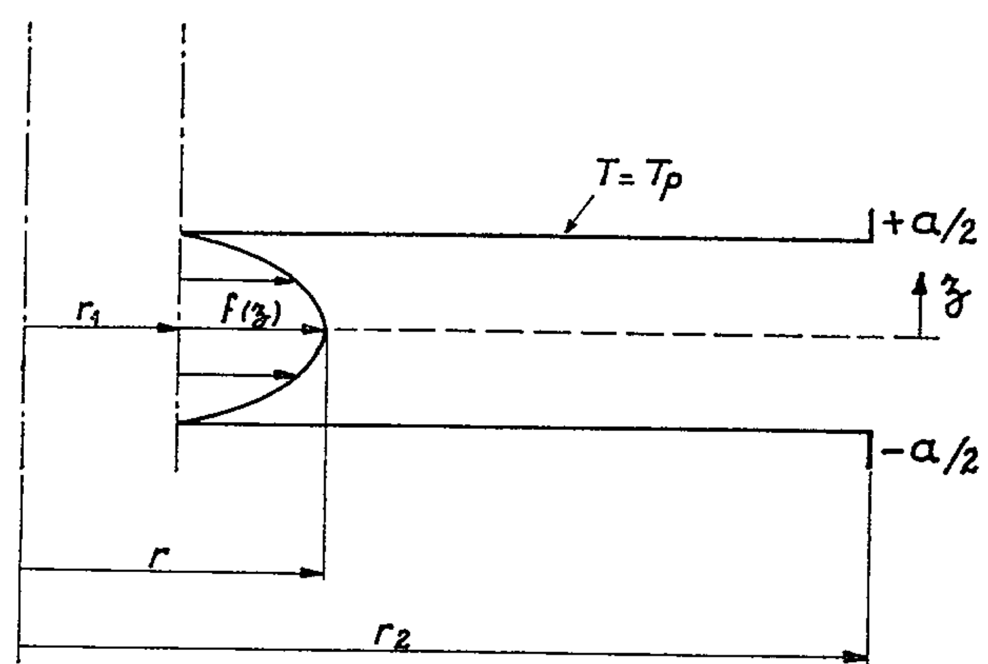


Fig. 1.

ture uniforme des surfaces, T_0 la température d'entrée du fluide. L'équation (5) peut s'écrire

$$\left[f(\bar{z})-\frac{1}{\mathrm{Pe}}\right]\frac{\partial\theta}{\partial\tau}=\frac{\partial^2\theta}{\partial\bar{z}^2}. \tag{6}$$

Les conditions initiales et les conditions aux limites pour l'équation (6) sont

$$\theta(0,\bar{z})=1 \quad \text{et} \quad \theta(\tau,\pm 1)=0.$$

Pour une distribution uniforme de la vitesse $f(z)=1$ entre les deux plans, la distribution des températures est

$$\theta(\tau,\bar{z})=\frac{4}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\sin\left(\frac{2n+1}{2}\right)\pi}{2n+1}\cos\left(\frac{2n+1}{2}\pi\bar{z}\right)e^{-\left(\frac{2n+1}{2}\right)^2\pi^2\frac{\tau}{\alpha}}, \tag{7}$$

où $\alpha=1-\mathrm{Pe}^{-1}$.

La densité de flux de chaleur φ est donnée par la relation

$$\varphi=-\lambda\int_{r_1}^{r_2}\left[\left(\frac{\partial T}{\partial \bar{z}}\right)_{\bar{z}=-1}-\left(\frac{\partial T}{\partial \bar{z}}\right)_{\bar{z}=+1}\right]2\pi r\,dr, \tag{8}$$

et le coefficient de transport de chaleur moyen, sans dimensions, c'est-à-dire le nombre de Nusselt, est

$$(9)\qquad \overline{\mathrm{Nu}} = \bar{h}\frac{a}{\lambda} = \frac{qa}{(\mathrm{T}_p - \mathrm{T}_0)\,\lambda\pi\,(r_2^2 - r_1^2)} = \frac{4}{\beta}\left(1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\right)e^{-\frac{(2n+1)^2\pi^2\beta}{4\alpha}},$$

où $\beta = (\bar{r}_2^2 - \bar{r}_1^2)/2\,\mathrm{Pe}$.

Si l'une des surfaces est isolée, et si l'autre a la température T_p,

$$(10)\qquad \overline{\mathrm{Nu}} = \frac{4}{\beta}\left(1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\,e^{-\left(\frac{2n+1}{2}\pi\right)^2\frac{\beta}{4\alpha}}\right).$$

Les équations (6) et (9) montrent que, pour de grandes valeurs de Pe, le facteur de Pe^{-1} peut être négligé dans l'équation (6). Pour une distri-

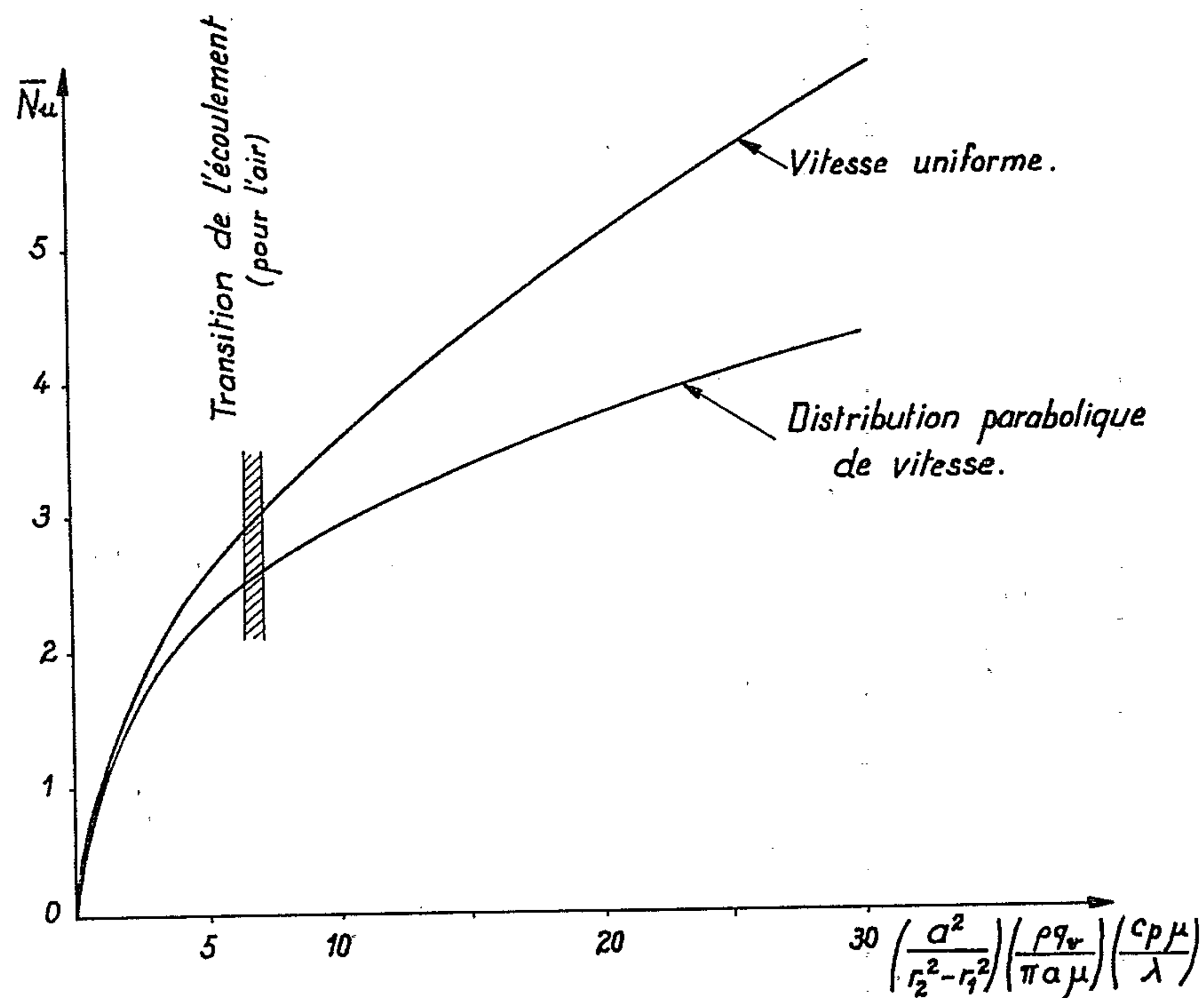


Fig. 2.

bution parabolique des vitesses, si le facteur Pe^{-1} est négligé, l'équation (6) devient

$$(11)\qquad \frac{3}{2}\frac{\partial\theta}{\partial\tau} = \frac{1}{1-\bar{z}^2}\frac{\partial^2\theta}{\partial\bar{z}^2}$$

qui a une solution de la forme

$$\theta = \sum_{n=0}^{\infty}\mathrm{K}_n\,\mathrm{Z}_n(\bar{z})\,e^{-\frac{2}{3}\lambda_n^2\tau}.$$

Les valeurs propres λ_n^2 et les fonctions propres K_n, $Z_n(z)$, ainsi que les termes qui s'y rattachent, ont été calculés par Hutton et Turton [6] pour des surfaces de températures uniformes mais non égales, à $\bar{z} = -1$ et $\bar{z} = +1$, et pour des surfaces de même température par Brown [7] et Sellars [8]. Avec l'aide de ces coefficients numériques, dans un fluide en écoulement radial, on peut déterminer la distribution des températures entre deux surfaces planes et la densité de flux de chaleur allant vers le fluide ou provenant de celui-ci.

Dans le cas où une surface est à la température T_p, l'autre surface étant isolée, le nombre de Nusselt moyen a été évalué par l'auteur et les résultats sont représentés sur la figure 2 où le nombre de Nusselt moyen $\bar{h}a/\lambda$, est considéré comme une fonction de β pour une distribution des vitesses uniformes et une distribution parabolique. Notons au passage que la discussion précédente s'applique aussi bien au transport de masse, comme le montre la référence [9]. Un développement pour les conditions turbulentes et les détails de la solution numérique correspondante seront présentés dans un prochain article.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) J.-L. Peube, *J. Mécanique*, 2, n° 4, 1963, p. 377-395.
(2) P. S. Moller, *Aeron. Quart.*, 14, n° 2, 1963, p. 23 et suiv.
(3) J.-L. Peube, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5353.
(4) P. Souriau, Inst. Français du Pétrole, Rapport n° 10.842, juillet 1964.
(5) S. N. Singh, *Appl. Scient. Res.*, A, 7, 1958, p. 325-340.
(6) A. P. Hatton et J. S. Turton, *Int. J. Heat Transfer*, 5, 1962, p. 673-679.
(7) G. M. Brown, *J. Amer. Inst. Chem. Engrs.*, 6, 1961, p. 179-183.
(8) J. R. Sellard, M. Tribus et J. S. Klein, *Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs.*, 78, 1956, p. 441-448.
(9) F. Kreith, J. P. Chang et J. H. Taylor, *Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs, J. Heat Transfer*, C, 81, 1959, p. 95-105.

(*Laboratoire d'Aérothermique du C. N. R. S.,
Meudon, Seine-et-Oise.*)

HYDRAULIQUE. — *Étude de mouvement type dans un réseau.* Note (*) de MM. **Jean Nougaro** et **Yves Labye**, transmise par M. Léopold Escande.

Nous avons établi dans une Note récente [1] les équations générales du mouvement.

Nous avions abouti à un système d'équations (2), (4) :

$$\frac{d(Z_A - Z_B)}{dq} = \sum_{i=o}^{i=n} J'_i(q - Q_i), \tag{2}$$

$$Z'_A(Q^*) = H'(Q^*) - h'(Q^*) - \sum_{i=0}^{i=r} J'_{i,r}(Q^* - Q_{ir}). \tag{4}$$

Une transformation de ces relations et l'établissement de l'équation de continuité nous permettra d'arriver à la notion de mouvement-type.

En considérant le réseau dont un schéma était fourni dans la Note précédente, on peut écrire

$$\frac{dZ_A}{dt} = \frac{Q^* - q - Q_{p,r}}{S_A}; \tag{9}$$

$$\frac{dZ_B}{dt} = \frac{q - Q_n}{S_B}. \tag{10}$$

On déduit des équations (2), (4), (9) et (10) le système différentiel suivant :

$$\frac{dq}{dt} = \frac{S_B Q^* - (S_A + S_B)\,q + (S_A Q_n - S_B Q_{p,r})}{S_A S_B \left[\sum_i J'_i(q - Q_i)\right]}, \tag{$\overline{11}$}$$

$$\frac{dQ^*}{dt} = \frac{Q^* - q - Q_{p,r}}{S_A Z'_A(Q^*)}, \tag{$\overline{12}$}$$

$$\frac{dQ^*}{dq} = \frac{S_B(Q^* - q - Q_{p,r})\left[\sum_i J'_i(q - Q_i)\right]}{[S_B Q^* - (S_A + S_B)\,q + (S_A Q_n - S_B Q_{p,r})]\, Z'_A(Q^*)} \tag{$\overline{13}$}$$

qui se réduit lorsque la conduite de refoulement ne débite pas sur le réseau ($Q_{p,r} = o$) à

$$\frac{dq}{dt} = \frac{S_B Q^* - (S_A + S_B)\,q + S_A Q_n}{S_A S_B \left[\sum_i J'_i(q - Q_i)\right]}, \tag{11}$$

$$\frac{dQ^*}{dt} = \frac{Q^* - q}{S_A Z'_A(Q^*)}, \tag{12}$$

$$\frac{dQ^*}{dq} = \frac{S_B(Q^* - q)\left[\sum_i J'_i(q - Q_i)\right]}{[S_B Q^* - (S_A + S_B)\,q + S_A Q_n]\, Z'_A(Q^*)}. \tag{13}$$

Dans le cas du système $(\overline{11})$, $(\overline{12})$, $(\overline{13})$ on obtient si l'on pose

$$q' = q + Q_{p,r}; \qquad Q'_i = Q_i + Q_{p,r}$$

le système $(\overline{\overline{11}})$, $(\overline{\overline{12}})$, $(\overline{\overline{13}})$, identique à (11), (12), (13), à ceci près que q' est substitué à q, Q'_i à Q_i, et Q'_n à Q_n,

$$J'_i(q' - Q'_i) = J'_i(q - Q_i) \qquad \text{puisque} \quad q' - Q'_i = q - Q_i.$$

Ceci montre que pour des conditions initiales données, Z_{A_0}, Z_{B_0}, Z_{C_0}, il revient au même lorsque la conduite de refoulement dessert le réseau de considérer qu'on a affaire à un réseau où la conduite de refoulement ne débite pas sur le réseau où l'on a ajouté une dérivation de débit $Q_{p,r}$ immédiatement après le point A′ (*fig.* 1).

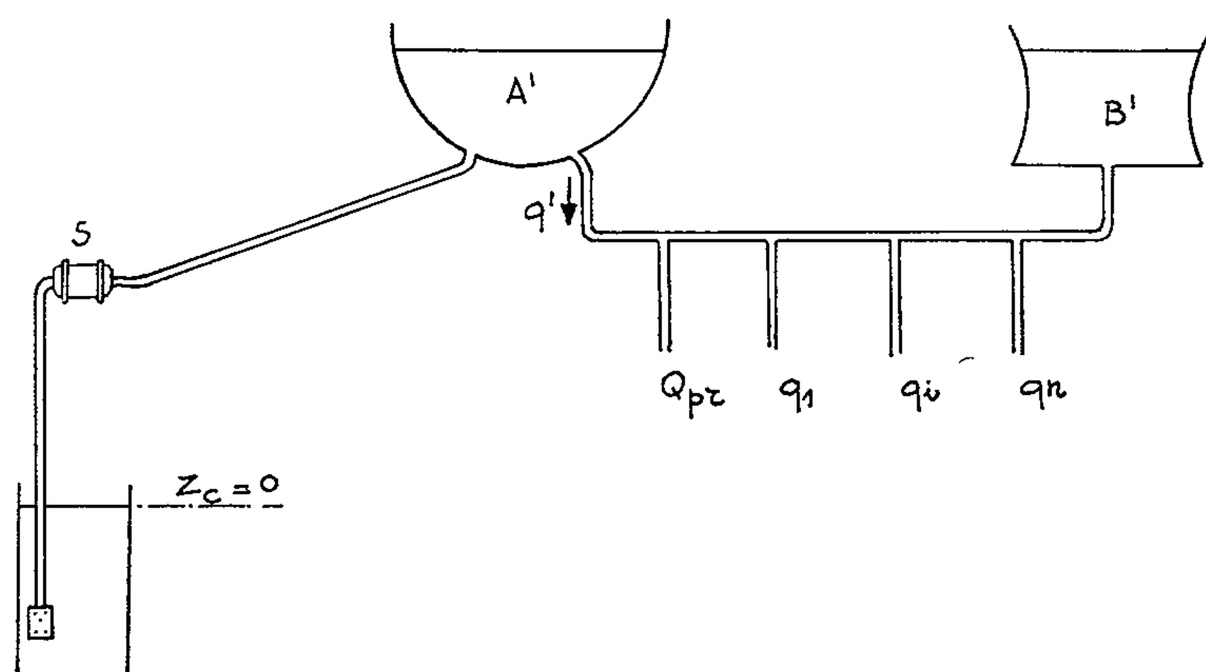


Fig. 1.

Le problème est donc dans tous les cas résolu par le système (11), (12), (13). La seule différence étant que pour chaque intervalle

$$Q_{k,r} < Q^* < Q_{k+1,r},$$

la fonction $Z_A(Q^*)$ à considérer est $Z_{Ak}(Q^*)$.

Ainsi, pour Z_{A_0} et Z_{C_0} donné, la valeur Q^*_0 sera donnée par la relation (3), ce qui ne crée aucune difficulté, puisque $Z_A(Q^*)$ est monotone si l'on décide de n'utiliser que la partie stable des caractéristiques. En somme, débiter sur la conduite de refoulement revient à créer une pompe artificielle de caractéristique $H_k(Q^*)$. De même, on crée une pompe artificielle en mettant une dérivation munie d'un régulateur de débit et en rétrogradant dans le réservoir A. En considérant $h\,(Q^*)$ comme une perte de charge artificielle sur $R_{1,r}$ on a $Z_{C_0} = 0$ puisque $Z_C \equiv 0$. On est donc toujours ramené au cas d'un réseau puisant dans une bâche de niveau constant, la conduite de refoulement ne débitant pas sur le réseau.

En supposant, ce qui est suffisant et non forcément nécessaire, que $h\,(Q^*)$, $H\,(Q^*)$, $J_i(Q)$ et $J_{i,r}(Q)$ sont analytiques, l'utilisation des théorèmes classiques permet de montrer que les seules singularités à distance finie

de l'équation (13) sont les points $\alpha_k(q = Q^* = Q_{mk})$ et $\gamma(q = Q^* = Q_n)$, γ étant le seul point situé à distance finie atteint au bout d'un temps infini.

Les divers types de représentations qui caractérisent les mouvements dans le réseau sont appelés mouvements types.

Selon le signe de $Z''_A(Q^*_m, k)$ et les valeurs relatives de Q^*_{mk} et Q_n, α_k et γ sont des nœuds, des cols ou des foyers. Lorsque α et γ sont confondus, on obtient un nœud-col. Ceci permet de définir quelques mouvements-

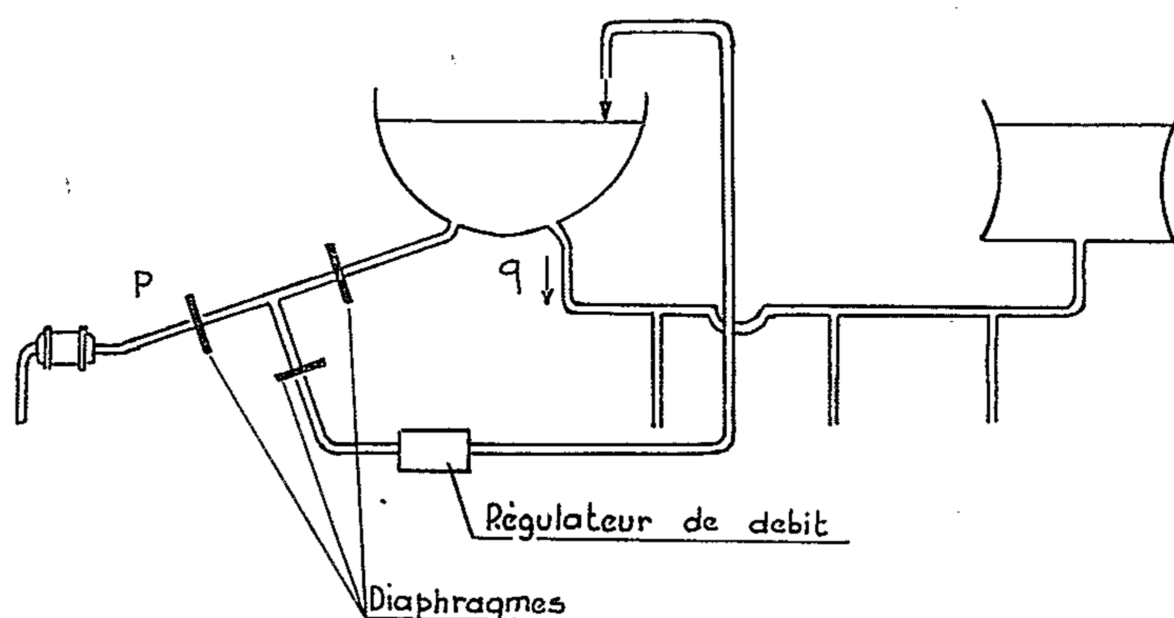


Fig. 2.

types déterminés en calculant très simplement quelques constantes et permettant de prévoir avec précision l'évolution du système.

Certains auteurs considèrent que si $dQ^*/dt > 0$, on a

$$h(Q^*) - h^+(Q^*)$$

et si $dQ^*/dt < 0$, on a

$$h(Q^*) = h^-(Q^*), \qquad \text{avec} \quad h^+ \neq h^-.$$

Ceci ne présente aucune difficulté, les droites $Q^* = Q^*_M$ et $Q^* - q = 0$ définissant quatre régions du plan (q, Q^*), le signe de dQ^*/dt étant parfaitement déterminé dans chacune d'elles.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3944.

(*Laboratoire d'hydraulique de l'Université de Toulouse, 2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME THÉORIQUE. — *Relations entre une équation intégrodifférentielle de l'électromagnétisme et une équation intégrale de l'électrostatique.* Note (*) de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Considérant la diffraction d'une onde électromagnétique sinusoïdale par des solides parfaitement conducteurs, M. Maue [1] a formulé deux équations intégrodifférentielles. Dans une Note antérieure [2], j'ai montré que la seconde de ces équations se réduisait dans le cas de l'électrostatique, à l'équation intégrale de Robin [3]. Je vais établir la même propriété pour la première, qui s'écrit :

$$(1)\quad \vec{n}_P \wedge \vec{E}_1 = -\frac{i}{4\pi\omega\varepsilon_0}\left\{k_0^2 \iint_{(S)} \frac{e^{-ik_0 r}}{r}\left(\vec{n}_P \wedge \vec{j}_M\right) dS - \iint_S \left[\vec{n}_P \wedge \overrightarrow{\mathrm{grad}}_M\left(\frac{e^{-ik_0 r}}{r}\right)\right] \mathrm{div}\,\vec{j}_M\, dS\right\}.$$

où l'indice P se rapporte au point d'observation, l'indice M à un point variable de la surface (S) du conducteur, entouré de l'aire élémentaire dS; $\vec{n}_P$ est le vecteur unité dirigé suivant la demi-normale positive en P; $\vec{E}_1$ le champ électrique secondaire, dû au rayonnement de l'obstacle; $\vec{j}_M$ la densité superficielle de courant électrique au point M; $\vec{j}_M$ est l'inconnue; en outre, $k_0 = \omega/c = 2\pi/\lambda$. Dans la seconde intégrale de (1), les dérivations de l'opérateur gradient sont faites par rapport aux coordonnées du point variable M.

Je passe au régime stationnaire, pour lequel $k_0 = 0$, $\vec{j}_M = 0$. L'équation (1) se réduit à

$$(2)\quad \vec{n}_P \wedge \vec{E}_1 = -\frac{i}{4\pi\omega\varepsilon_0}\iint_{(S)}\left[\vec{n}_P \wedge \overrightarrow{\mathrm{grad}}_P\left(\frac{e^{-ik_0 r}}{r}\right)\right] \mathrm{div}\,\vec{j}_M\, dS,$$

en remarquant que

$$(3)\quad \overrightarrow{\mathrm{grad}}_P\left(\frac{e^{-ik_0 r}}{r}\right) = -\overrightarrow{\mathrm{grad}}_M\left(\frac{e^{-ik_0 r}}{r}\right).$$

En vertu de l'équation de continuité, déduite des équations de Maxwell :

$$(4)\quad \mathrm{div}\,\vec{j} + \frac{\partial\sigma}{\partial t} = 0,$$

où σ désigne la densité superficielle de charge électrique, il vient, en régime sinusoïdal,

$$(5)\quad \mathrm{div}\,\vec{j} = -i\omega\sigma.$$

D'ailleurs, pour $k_0 = 0$, nous avons

$$(6)\quad \overrightarrow{\mathrm{grad}}_P\left(\frac{e^{-ik_0 r}}{r}\right) = -\frac{\vec{1}}{r^2}.$$

De sorte qu'en régime stationnaire, l'équation (1) se réduit à

$$\vec{n}_P \wedge \vec{E}_1 = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \iint_{(S)} \left(\vec{n}_P \wedge \frac{\vec{1}}{r^2}\right) \sigma \, dS, \tag{7}$$

d'où

$$\vec{n}_P \wedge \left(\vec{n}_P \wedge \vec{E}_1\right) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \iint_{(S)} \vec{n}_P \wedge \left(\vec{n}_P \wedge \frac{\vec{1}}{r^2}\right) \sigma \, dS. \tag{8}$$

Appliquant l'identité connue relative au triple produit vectoriel.

$$\vec{A} \wedge \left(\vec{B} \wedge \vec{C}\right) = \vec{B}\left(\vec{C}.\vec{A}\right) - \vec{C}\left(\vec{A}.\vec{B}\right), \tag{9}$$

nous obtenons, à la place de (8),

$$\vec{n}_P\left(\vec{n}_P.\vec{E}_1\right) - \vec{E}_1 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \iint_{(S)} \left[\vec{n}_P\left(\vec{n}_P.\frac{\vec{1}}{r^2}\right) - \frac{\vec{1}}{r^2}\right] \sigma \, dS. \tag{10}$$

Or, nous avons, en vertu de la loi de Coulomb,

$$\vec{E}_1 = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \iint_{(S)} \frac{\vec{1}}{r^2} \sigma \, dS. \tag{11}$$

Ensuite, en raison de (10) et (11), il vient

$$\vec{n}_P.\vec{E}_1 = E_{1n} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \iint_{(S)} \left(\vec{n}_P.\frac{\vec{1}}{r^2}\right) \sigma \, dS, \tag{12}$$

ou

$$E_{1n} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \iint_{(S)} \frac{\cos\theta}{r^2} \sigma \, dS, \tag{13}$$

θ étant l'angle fait par le vecteur $\vec{1}/r^2$, dirigé suivant $\overrightarrow{MP}$, avec la demi-normale positive au point P.

Le théorème de Gauss nous permet d'écrire

$$\frac{\sigma}{2\varepsilon} = E_{0n} + E_{1n}, \tag{14}$$

où E_{0n} est la composante normale du champ électrique primaire, dû aux sources, et qui existerait en l'absence d'obstacle, E_{1n} la composante normale du champ électrique secondaire, ainsi que nous l'avons vu plus haut.

Il vient alors, par (13) et (14),

$$\frac{\sigma}{2\varepsilon} = E_{0n} + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \iint_{(S)} \frac{\cos\theta}{r^2} \sigma \, dS, \tag{15}$$

expression de l'équation intégrale de Robin, où ε_0 désigne le pouvoir inducteur spécifique du vide, ε celui du milieu qui entoure le conducteur, et qui peut être différent de ε_0.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) A. W. Maue, *Z. Physik*, 126, nos 7/9, 1949, p. 601-618; P. Poincelot, *Précis d'Électromagnétisme théorique*, 1963, p. 438-443.

(2) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4229.

(3) É. Durand, *Électrostatique et magnétostatique*, 1953, p. 85, 105-106 et 135-136; P. Poincelot, *Précis d'Électromagnétisme théorique*, p. 153-154.

(*Centre National d'Étude des Télécommunications,*
38-40, *rue du Général-Leclerc, Issy-les-Moulineaux, Seine.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur l'optique non linéaire.*
Note (*) de M. **Georges Lochak**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons montré récemment comment on peut prévoir, à l'aide de l'équation de Schrödinger, un déplacement des niveaux d'énergie des systèmes atomiques sous l'effet d'une onde électromagnétique [1]. Nous nous proposons ici de préciser ce calcul sur un certain nombre de points après l'avoir repris dans le cadre de la théorie de Dirac.

Supposons donc qu'on puisse décrire le système atomique perturbé, à l'aide de l'équation d'onde

$$(1)\qquad i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = \mathrm{H}^0\psi - e\vec{\alpha}.\vec{\mathrm{A}}\psi,$$

où l'on désigne par ψ et $\alpha_{1,2,3,4}$ le spineur et les matrices de Dirac et par

$$(2)\qquad \mathrm{H}^0 = \sum_{j=1}^{3}\alpha_j\left(i\hbar c\frac{\partial}{\partial x_j} - e\mathrm{B}_j\right) - \left(m_0c^2\alpha_4 + e\mathrm{V}\right)$$

l'hamiltonien du système non perturbé. La structure du système sera donc définie par les potentiels V et B_j et la perturbation électromagnétique sera représentée par

$$(3)\qquad -e\vec{\alpha}.\vec{\mathrm{A}} = -e\sum_{j=1}^{3}\alpha_j a_j\cos\left(\omega t - \vec{k}.\vec{r}\right)\quad\left(\vec{a} = \mathrm{Cte};\ k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}\right);$$

ce sera donc une onde plane monochromatique.

Soit maintenant $\varphi^0_{ks_k}e^{-i(\mathrm{E}_k/\hbar)t}$ $(k = 0, 1, 2, \ldots;\ s_k = 0, 1, \ldots, r_k)$ un système complet et orthonormé de fonctions d'onde du système non perturbé, où r_k désigne l'ordre de dégénérescence du $k^{\text{ième}}$ niveau d'énergie. On peut écrire les solutions de (1) sous la forme

$$(4)\qquad \psi = \sum_{k,s_k} u_{ks_k}(t)\,\varphi^0_{ks_k}e^{-i\frac{\mathrm{E}_k}{\hbar}t},$$

et il est facile de montrer que les fonctions scalaires $u_{ks_k}(t)$ obéissent au système infini d'équations différentielles

$$(5)\qquad \frac{du_{ns_n}}{dt} = a\mathrm{U}_{ns_n}(t, u_{ks_k}) = a\sum_{k,s_k}\mathrm{C}_{ns_n ks_k}(t)\,u_{ks_k}$$

avec les notations :

$$(6)\qquad \mathrm{C}_{ns_n ks_k} = i\mathrm{J}^-_{ns_n ks_k}e^{i(\omega_{nk}+\omega)t} + i\mathrm{J}^+_{ns_n ks_k}e^{i(\omega_{nk}-\omega)t}$$

$$(7)\qquad a = |\vec{a}|;\qquad \omega_{nk} = \frac{\mathrm{E}_n - \mathrm{E}_k}{\hbar};\qquad \mathrm{J}^{\pm}_{ns_n ks_k} = \frac{e}{2\hbar}\int\varphi^{0*}_{ns_n}\frac{\vec{\alpha}.\vec{a}}{|\vec{a}|}e^{\pm i\vec{k}.\vec{r}}\varphi^0_{ks_k}\,dv.$$

On voit que les nombres $J^{\mp}_{ns_n ks_k}$ et donc les fonctions $C_{ns_n ks_k}(t)$ et $U_{ns_n}(t, u_{ks_k})$ ne dépendent pas de l'amplitude $a = |\vec{a}|$ du potentiel de l'onde incidente. Cette amplitude, placée en facteur dans les équations (5), joue donc le rôle d'un « petit paramètre » avec lequel s'annulent les seconds membres de ces équations. En outre, d'après (6), ces seconds membres sont de la forme

$$F(t, u_{ks_k}) = \sum_{\nu} F_{\nu}(u_{ks_k})\, e^{i\nu t}$$

et se présentent donc sous la forme standard de M. Bogolioubov. Nous poserons donc avec lui

$$(8) \qquad \tilde{F} = \sum_{\nu \neq 0} \frac{F_{\nu}}{i\nu} e^{i\nu t}; \quad \underset{t}{M}\{F\} = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_0^T F\, dt$$

et nous appliquerons au système (5) la *méthode des moyennes* qu'il a élaborée en Théorie des vibrations non linéaires ([2]).

Nous nous placerons en dehors des résonances, ce qui veut dire que ni la fréquence de la lumière incidente, ni aucun de ses multiples ne coïncident avec aucune des fréquences spectrales du système non perturbé. Les fonctions $U_{ns_n}(t, u_{ks_k})$ sont alors nulles en moyenne et, d'après les formules générales ([2]), la solution de (5) en *seconde approximation* s'écrira

$$(9) \qquad u_{ns_n} = \gamma_{ns_n} + a\,\tilde{U}_{ns_n}(t, \gamma_{ks_k}) + a^2\, \tilde{W}_{ns_n}(t, \gamma_{ks_k}),$$

avec

$$(10) \qquad W_{ns_n}(t, \gamma_{ks_k}) = \sum_{l, s_s} \tilde{U}_{ls_l}(t, \gamma_{ks_k}) \frac{\partial}{\partial \gamma_{ls_s}} U_{ns_n}(t, \gamma_{ks_k}).$$

Les γ_{ks_k} obéiront au système d'équations

$$(11) \qquad \frac{d\gamma_{ks_k}}{dt} = a^2 \underset{t}{M}\{W_{ks_k}(t, \gamma_{ks_k})\}.$$

Explicitons alors U_{ns_n} et W_{ns_n} à l'aide de (5), (6) et (7) et introduisons dans (4) l'expression des u_{ks_k} ainsi obtenue. Nous trouverons pour la fonction d'onde l'expression

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} \psi = & \sum_{ks_k} \gamma_{ks_k} e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t} \left\{ \varphi^0_{ks_k} + a^2 \sum_{\substack{l, s_l, n, s_n \\ n \neq k}} \frac{\varphi^0_{ns_n}}{\omega_{nk}} \left[\frac{J^+_{ns_n ls_l} J^-_{ls_l ks_k}}{\omega_{lk} + \omega} + \frac{J^-_{ns_n ls} J^+_{ls_l ks_k}}{\omega_{lk} - \omega} \right] \right\} \\ & + \sum_{k, s_k, n, s_n} a \gamma_{ks_k} \varphi^0_{ns_n} e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t} \left[\frac{J^-_{ns_n ks_k} e^{i\omega t}}{\omega_{nk} + \omega} + \frac{J^+_{ns_n ks_k} e^{-i\omega t}}{\omega_{nk} - \omega} \right] \\ & + \sum_{k, s_k, l, s_l, n, s_n} a^2 \gamma_{ks_k} \varphi^0_{ns_n} e^{-i\frac{E_k}{\hbar}t} \left[\frac{J^-_{ns_n ls_l} J^-_{ls_l ks_k} e^{2i\omega t}}{(\omega_{lk} + \omega)(\omega_{nk} + 2\omega)} + \frac{J^+_{ns_n ls_l} J^+_{ls_l ks_k} e^{-2i\omega}}{(\omega_{lk} - \omega)(\omega_{nk} - 2\omega)} \right], \end{aligned} \right.$$

quant aux équations (11), elles s'écriront ici

$$(13) \qquad \frac{d\gamma_{ks_k}}{dt} = ia^2 \sum_{s'_k, l, s_l} \gamma_{ks'_k} \left[\frac{J^+_{ks_k ls_l} J^-_{ls_l ks'_k}}{\omega_{lk} + \omega} + \frac{J^-_{ks_k ls_l} J^+_{ls_l ks'_k}}{\omega_{lk} - \omega} \right].$$

Il nous reste à interpréter ces formules. Considérons d'abord l'expression (12) de la fonction d'onde. La première somme qui y figure décrit simplement l'émission ou l'absorption des raies spectrales de l'atome. Il apparaît toutefois que l'intensité et la polarisation de ces raies sont modifiées par l'onde incidente. Cet effet est du second ordre (on voit qu'il est proportionnel à a^2) et il prend une forme « anormale » si la fréquence ω s'approche de l'une des fréquences propres ω_{lk}.

La seconde somme représente une formule classique : elle décrit la diffusion cohérente, la dispersion de la lumière et la diffusion combinée du premier ordre ([3]).

La troisième somme décrit des effets aujourd'hui bien connus d'optique non linéaire : diffusion cohérente du premier harmonique de l'onde incidente et diffusion combinée du second ordre.

Mais l'effet du second ordre que nous avons déjà signalé ([1]) et sur lequel nous voulons encore insister est décrit par les équations (13). En principe, le système (13) est infini mais on voit qu'il est réduit à une suite de systèmes finis indépendants. Chaque système correspond à un niveau d'énergie et son ordre est celui de la dégénérescence du niveau.

Considérons la matrice de l'un de ces systèmes. Les indices matriciels sont s_k et s'_k. D'après (7), les matrices J^+ et J^- sont adjointes et donc J^+J^- et J^-J^+ sont hermitiennes. Il suit de là et de la présence du facteur i au second membre de (13) que la matrice du système est *antihermitienne*. Elle est donc toujours diagonalisable et ses valeurs propres sont imaginaires. Les fonctions γ_{ks_k} sont donc *toujours* des sommes d'exponentielles imaginaires ([4]).

Revenons alors à la formule (12) et nous voyons, qu'en raison de cela, les niveaux d'énergie sont *déplacés* et *démultipliés*, mais non élargis. Nous aurons donc un déplacement et une structure fine des raies spectrales de l'atome ainsi que des raies de la diffusion combinée à tous les ordres.

Soulignons aussi le caractère « anormal » du déplacement des raies lorsque la lumière incidente entre en résonance avec l'une des fréquences spectrales du système irradié.

Nous voudrions, pour finir, dire un mot du problème de la légitimation de nos calculs. La réponse, en effet, n'est pas évidente car le théorème de M. Bogolioubov sur la méthode des moyennes n'est démontré que pour les systèmes finis d'équations différentielles. Remarquons simplement que la difficulté ne paraît pas très grande, car M. Bogolioubov ne demande, pour démontrer son théorème, que l'existence d'un domaine de valeurs des fonctions inconnues où les seconds membres des équations soient bornés et lipschitziens et possèdent une moyenne temporelle uniformément approchée par l'opération définie en (8). Or, il en est bien ainsi pour le système (5) car, d'une part, ψ étant de carré sommable, les suites $\{u_{ks_k}\}$

sont des éléments de l_2 et, d'autre part, les matrices $J^{\pm}$ sont engendrées par les opérateurs $\vec{\alpha}.\vec{a}\,e^{-i\vec{k}.\vec{r}}$ qui sont bornés dans L_2, ce qui suffit pour démontrer le théorème.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) G. LOCHAK, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3183.

(2) N. BOGOLIOUBOV et J. MITROPOLSKY, *Les méthodes asymptotiques dans la théorie des vibrations non-linéaires*, Gauthier-Villars, Paris, 1963. (Notons que, dans cette traduction française, on appelle improprement méthode de « centrage » la méthode des moyennes.)

(3) L. DE BROGLIE, *Le principe de correspondance et les interactions entre la matière et le rayonnement*, Hermann, Paris, 1938.

(4) Cette propriété apparaît à l'évidence dans l'exposé de MM. CODDINGTON et LEVINSON, *Theory of ordinary differential equations*, Mc Graw-Hill, 1955, chap. III. En effet, si la matrice A d'un système à coefficients constants est antihermitienne, la matrice fondamentale s'écrit

$$\Phi(t) = e^{tA} = P\,e^{tJ}\,P^{-1},$$

P étant constante et J diagonale imaginaire.

(*Institut Henri Poincaré, Paris.*)

OPTICO-ACOUSTIQUE. — *Génération d'hypersons par superposition de deux faisceaux lumineux. Mécanisme de transmission de l'énergie entre les deux faisceaux lumineux et l'onde hypersonore.* Note (*) de M. **Alfred Kastler**, Membre de l'Académie.

Nous avons indiqué dans deux Notes précédentes ([1]), que nous désignerons respectivement par I et II, comment la superposition de deux faisceaux lumineux de fréquences différentes forme un système d'interférences mobile qui donne naissance à une onde hypersonore.

Nous avons évalué dans II la puissance consommée par l'onde hypersonore, puissance empruntée aux faisceaux lumineux, et nous avons trouvé pour sa valeur l'expression (II, 20) :

$$W = \frac{1}{2}\gamma^2 E_0^4 \frac{Q\Omega}{\rho V^2}\sin^2\varphi, \tag{1}$$

où $\gamma = (\mathcal{E}_0/2)[(\mathcal{E}_r - 1)(\mathcal{E}_r + 2)]/3$, $\mathcal{E}_0$ étant la constante diélectrique du vide et $\mathcal{E}_r$ la constante diélectrique relative du milieu par rapport au vide.

L'échange de l'énergie entre les ondes lumineuses et la matière se fait par l'intermédiaire de la diffusion de la lumière par les inégalités de densité du milieu qui entraînent des inégalités de l'indice de réfraction que nous allons examiner de plus près. La pression électrostrictive $\Delta P'$ donnée par l'expression (II, 6)

$$\Delta P' = \gamma E_0^2 \cos\Omega\left(t - \frac{x}{V}\right) \tag{2}$$

crée dans le milieu l'onde de densité donnée par (II, 14) :

$$\Delta\rho = \Delta\rho_0 \cos\left[\Omega\left(t - \frac{x}{V}\right) - \varphi\right], \tag{3}$$

dont l'amplitude est donnée par

$$\Delta\rho_0 = \rho\frac{u_0\Omega}{V} = \gamma Q \frac{E_0^2}{V^2}\sin\varphi. \tag{4}$$

La variation sinusoïdale de densité $\Delta\rho$ entraîne une variation sinusoïdale de l'indice de réfraction Δn qui est proportionnelle à $\Delta\rho$.

Nous pouvons écrire, d'une manière générale :

$$\Delta n = \beta\frac{\Delta\rho}{\rho}. \tag{5}$$

Pour les milieux condensés, n et ρ sont liés par la relation de Lorentz-Lorenz : $[(n^2 - 1)/(n^2 + 1)](1/\rho) = \text{Cte}$, pour laquelle

$$\beta = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n}. \tag{6}$$

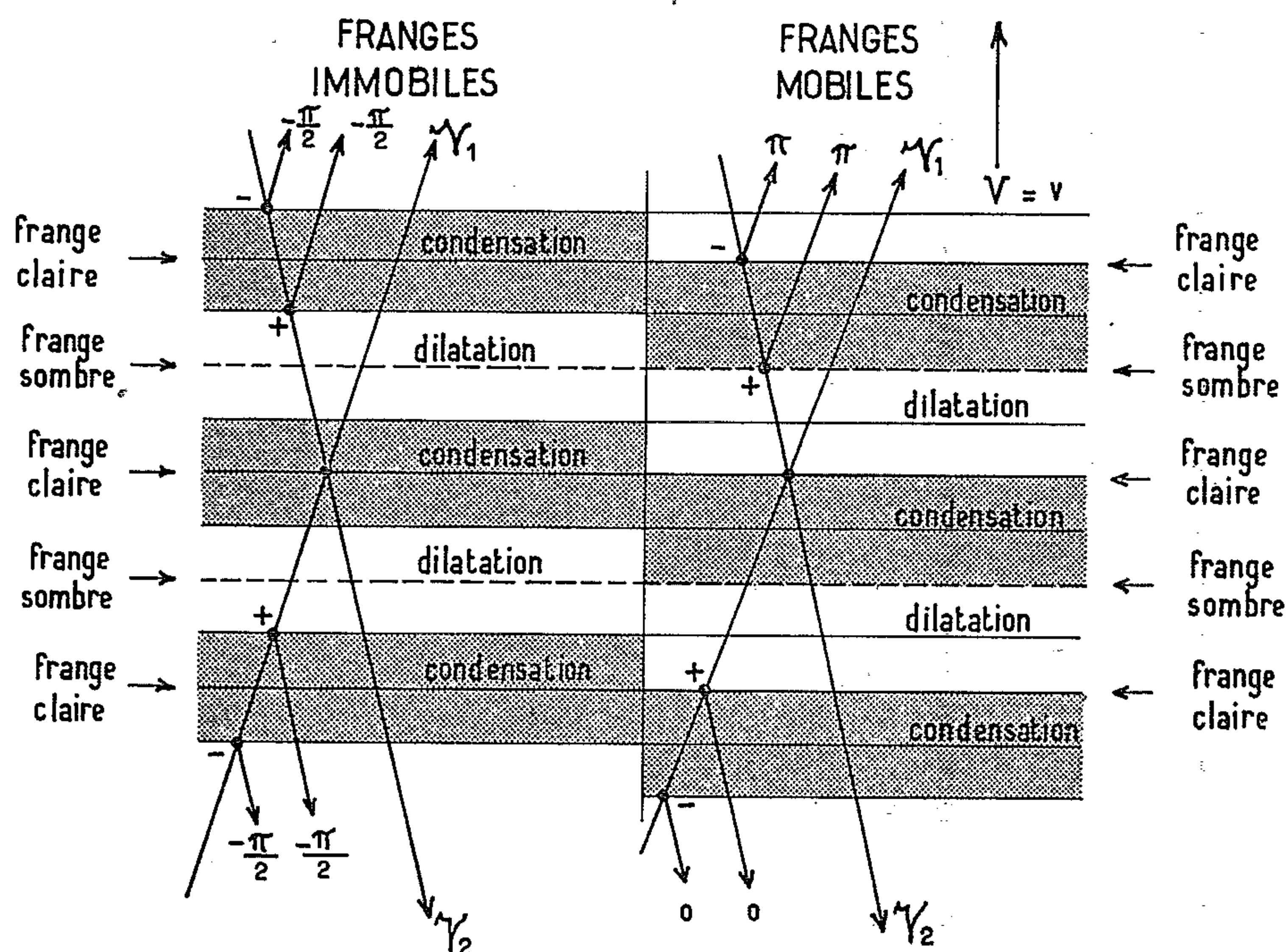
L'onde d'indice de réfraction est donc donnée par

$$\Delta n = \Delta n_0 \cos\left[\Omega\left(t - \frac{x}{V}\right) - \varphi\right], \tag{7}$$

avec

$$\Delta n_0 = \beta \frac{\Delta \rho_0}{\rho} = \beta \gamma E_0^2 \frac{Q}{\rho V^2} \sin \varphi. \tag{8}$$

La diffusion de la lumière par l'onde d'indice de réfraction peut être décrite qualitativement comme une « réflexion sélective » de la lumière sur les tranches d'indice du milieu. Ces tranches étant mobiles, avec la vitesse V, l'effet Doppler rend compte du changement de fréquence à la réflexion. La lumière réfléchie provenant de l'onde lumineuse ν_1 est ainsi renvoyée dans la direction de l'onde ν_2 dont elle possède la fréquence et va interférer avec les vibrations de cette onde et *vice versa*. Pour connaître l'effet de cette interférence, il faut déterminer l'amplitude et la phase relative des vibrations des ondelettes réfléchies par rapport à celle de l'onde à laquelle elles se superposent.



Pour nous rendre compte qualitativement des relations de phase, nous allons remplacer la variation sinusoïdale d'indice de réfraction par une répartition discontinue en supposant que des tranches de fort indice alternent avec des tranches de faible indice. C'est ce qui est représenté sur la figure 1. La partie gauche de cette figure correspond au cas statique (V = 0) où les franges d'interférences et les tranches de condensation sont immobiles. Dans ce cas, les tranches de fort indice coïncident

avec les franges lumineuses claires, les tranches de faible indice avec les franges lumineuses sombres. Les vibrations réfléchies aux interfaces, alternativement sur un milieu d'indice plus fort et sur un milieu d'indice plus faible, sont alors toutes en accord de phase entre elles et en quadrature-retard avec les vibrations du faisceau lumineux auquel elles se superposent après réflexion. Leur effet va être, de part et d'autre, de changer la phase des vibrations de ce faisceau sans changer l'amplitude de ces vibrations. Nous obtenons dans ce cas un effet de pure dispersion. Il n'en est plus de même lorsque les franges sont mobiles et que les tranches de condensation prennent un retard par rapport aux franges lumineuses. A la résonance, en particulier, ce retard atteint $\pi/2$. Ce cas est représenté dans la partie droite de la figure.

Les ondelettes provenant du faisceau ν_2 et qui, après réflexion, se superposent au faisceau ν_1, ont maintenant un retard supplémentaire de $\pi/2$ et vont se trouver en opposition de phase avec les vibrations du faisceau ν_1. L'interférence des vibrations du faisceau ν_1 avec les vibrations réfléchies va affaiblir l'intensité de ce faisceau.

De l'autre côté, les ondelettes provenant du faisceau ν_1 et qui, après réflexion se superposent au faisceau ν_2, vont avoir gagné une avance de phase de $\pi/2$. En accord de phase avec les vibrations de ce faisceau, elles vont renforcer son intensité.

C'est donc par le jeu de ces réflexions sur les tranches d'indice variable que se fait le transfert de l'énergie du faisceau 1 au faisceau 2 et à l'onde hypersonore.

Le calcul détaillé de la part de la lumière de chaque faisceau diffusée par les ondes de densité du milieu, permet de préciser les considérations qualitatives précédentes.

Dans son Mémoire fondamental sur la diffusion de la lumière par un corps transparent homogène, Léon Brillouin [2] donne l'expression du champ électrique de' diffusé à une distance r' par une variation locale $\Delta\rho$ de densité dans un élément de volume dv. Avec nos notations, les formules (12 *b*) de son Mémoire prennent la forme

$$d\vec{e}' = -\frac{1}{4\pi c^2 r'}\, i\, \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}\, dv \sin\gamma.$$

où γ est l'angle entre le rayon vecteur $\vec{r}'$ et le champ excitateur $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos\omega t$ et où

$$i = \frac{\partial \mathcal{E}_r}{\partial \rho}\Delta\rho = \rho\frac{\partial \mathcal{E}_r}{\partial \rho}\frac{\Delta\rho}{\rho}.$$

$\partial^2\vec{E}/\partial t^2 = -\omega^2\vec{E}$, de sorte que si $\sin\gamma = 1$,

(9) $$d\vec{e}' = +\frac{\omega^2}{4\pi c^2 r'}\rho\frac{\partial \mathcal{E}_r}{\partial \rho}\frac{\Delta\rho}{\rho}\vec{E}\, dv.$$

Pour un milieu condensé $\mathcal{E}_r$ et ρ sont liés par la relation de Lorentz-Lorenz $[(\mathcal{E}_r - 1)/(\mathcal{E}_r + 2)](1/\rho) = \text{Cte}$, de sorte que

$$\rho \frac{\partial \mathcal{E}_r}{\partial \rho} = \frac{(\mathcal{E}_r - 1)(\mathcal{E}_r + 2)}{3}. \tag{10}$$

Nous obtenons finalement

$$d\vec{e}' = \frac{\omega^2}{4\pi c^2 r'} \frac{(\mathcal{E}_r - 1)(\mathcal{E}_r + 2)}{3} \frac{\Delta\rho}{\rho} \vec{E}\, dv \tag{11}$$

soit, en introduisant la notation $\gamma = (\mathcal{E}_0/2)(\mathcal{E}_r - 1)(\mathcal{E}_r + 2)/3$

$$d\vec{e}' = \frac{\omega^2}{2\pi c^2 r'} \frac{\gamma}{\mathcal{E}_0} \frac{\Delta\rho}{\rho} \vec{E}\, dv. \tag{12}$$

Ce champ $d\vec{e}'$ présente par rapport au champ excitateur $\vec{E}$ un retard de phase $\varphi' = \omega(nr'/c)$ dû au temps de propagation de la lumière dans le milieu.

Pour passer de l'amplitude diffusée par un petit élément de volume dv à l'amplitude résultante diffusée par une tranche matérielle indéfinie d'épaisseur dx (tranche orientée suivant un plan d'onde sonore où la variation d'indice Δn est constante), nous appliquons la méthode des zones de Fresnel : l'amplitude de la vibration résultante $d\vec{E}$ provenant de l'ensemble des éléments de volume d'une tranche indéfinie est équivalente à l'amplitude correspondant à un volume d'aire rayonnante $\lambda r'$ et d'épaisseur dx. Sa phase doit être retardée de $\pi/2$ par rapport à la phase de la vibration provenant du pôle de la tranche

$$dE = \frac{\omega^2}{2\pi c^2 r'} \lambda r' \frac{\gamma}{\mathcal{E}_0} \frac{\Delta\rho}{\rho} \vec{E}\, dx, \tag{13}$$

comme $\lambda = c/n\nu = 2\pi c/n\omega$, il vient

$$dE = \frac{nc}{\omega} \frac{\gamma}{\mathcal{E}_0} \frac{\Delta\rho}{\rho} \vec{E}\, dx. \tag{14}$$

Nous tiendrons compte ultérieurement du retard de phase de $\pi/2$.

Nous remarquons que l'amplitude de la vibration dE diffusée par une tranche indéfinie éclairée par une onde lumineuse plane ne dépend pas de la distance r'.

Appliquons cette formule à la lumière diffusée par l'onde de densité donnée par (3) et (4) sous l'influence de la vibration excitatrice $\vec{E}_1$ du faisceau ν_1 :

$$E_1 = E_0 \cos\left(\omega_1 t - \vec{k}_1 . \vec{r}\right).$$

Remplaçons dans (14) les grandeurs E et $\Delta\rho/\rho$ par leurs expressions

(15) $$dE = \frac{\omega}{nc}\frac{\gamma}{\mathcal{E}_0}E_0\cos\left(\omega_1 t - \vec{k}_1.\vec{r}\right)\frac{\Delta\rho_0}{\rho}\cos\left[\Omega\left(t-\frac{x}{V}\right)-\varphi\right]dx.$$

Rappelons-nous que, d'après la relation (II, 6), $\Omega[t-(x/V)]$ est une abréviation pour l'expression $(\omega_1-\omega_2)\,t-\left(\vec{k}_1-\vec{k}_2\right)\vec{r}$.

En transformant le produit des deux fonctions sinusoïdales en somme, il vient

(16) $$dE = \frac{1}{2}\frac{\omega}{nc}\frac{\gamma}{\mathcal{E}_0}E_0\frac{\Delta\rho_0}{\rho}dx\left[\cos\left(\omega_2 t-\vec{k}_2.\vec{r}+\varphi\right)+\cos\left((2\omega_1-\omega_2)-\left(2\vec{k}_1-\vec{k}_2\right)\vec{r}-\varphi\right)\right].$$

Le premier terme de cette somme correspond à une vibration lumineuse de fréquence ω_2, de vecteur d'onde $\vec{k}_2$ et qui se déplace dans le milieu avec la vitesse de phase normale des ondes lumineuses

$$\frac{\omega_2}{|k_2|}=\frac{c}{n}.$$

Le deuxième terme de cette somme possède, par contre, une distribution de phase spatiotemporelle égale à $(2\omega_1-\omega_2)/\left|2\vec{k}_1-\vec{k}_2\right|$ qui ne correspond pas à une vitesse de propagation possible de la lumière dans le milieu.

Nous ne retiendrons que le premier terme de cette somme en y introduisant le retard de phase $\pi/2$ mentionné précédemment :

(17) $$dE = \frac{1}{2}\frac{\omega}{nc}\frac{\gamma}{\mathcal{E}_0}E_0\frac{\Delta\rho_0}{\rho}dx\sin\left(\omega_2 t-\vec{k}_2.\vec{r}+\varphi\right).$$

Cette vibration de fréquence ω_2 diffusée dans la direction $\vec{k}_2$ possède une composante en accord de phase avec les vibrations du faisceau 2. Cette composante a pour valeur

(18) $$dE' = \frac{1}{2}\frac{\omega_2}{nc}\frac{\gamma}{\mathcal{E}_0}E_0\frac{\Delta\rho_0}{\rho}dx\sin\varphi\cos\left(\omega_2 t-\vec{k}_2.\vec{r}\right) = dE'_0\cos\left(\omega_2 t-\vec{k}_2.\vec{r}\right).$$

Celle-ci va se superposer à la vibration du faisceau 2 :

$$E_2 = E_0\cos\left(\omega_2 t-\vec{k}_2.\vec{r}\right)$$

dont l'amplitude, en traversant la tranche d'épaisseur dx s'accroît et devient ainsi

$$E'_0 = E_0 + dE'_0.$$

Évaluons l'accroissement correspondant du flux lumineux du faisceau 2.

Le flux énergétique d'un faisceau lumineux est donné par unité de surface par l'expression

(19) $$\Phi = \frac{c}{n}\mathcal{E}\frac{E^2}{2}.$$

L'accroissement de flux dans l'épaisseur dx du milieu est donc, par unité de surface :

$$\Delta\Phi_2 = \frac{1}{2}\frac{c}{n}(E_0'^2 - E_0^2) = \frac{c}{n}\mathcal{E} E_0\, dE_0',$$

$$\Delta\Phi_2 = \frac{1}{2}\frac{\omega^2}{n^2}\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0}\gamma E_0^2 \frac{\Delta\rho_0}{\rho}\sin\varphi\, dx.$$

L'accroissement de flux par unité de volume ($dx = 1$) est, en tenant compte de la relation $n^2 = \mathcal{E}/\mathcal{E}_0$ entre indice de réfraction et constante diélectrique :

$$\Delta\Phi_2 = \frac{1}{2}\omega^2\gamma E_0^2 \frac{\Delta\rho_0}{\rho}\sin\varphi.$$

Il nous reste à remplacer $\Delta\rho_0/\rho$ par sa valeur tirée de (4) et nous obtenons finalement

(20) $$\Delta\Phi_2 = \frac{1}{2}(\gamma E_0^2)^2 \frac{Q\omega_2}{\rho V^2}\sin^2\varphi.$$

Par un calcul tout à fait analogue, on montre que le flux énergétique du faisceau lumineux 1 subit une diminution correspondant à une variation

(21) $$\Delta\Phi_1 = -\frac{1}{2}(\gamma E_0^2)^2 \frac{Q\omega_1}{\rho V^2}\sin^2\varphi.$$

La variation totale de puissance lumineuse par unité de volume est donc

(22) $$\Delta\Phi_1 + \Delta\Phi_2 = -\frac{1}{2}(\gamma E_0^2)^2 \frac{Q(\omega_1 - \omega_2)}{\rho V^2}\sin^2\varphi.$$

Elle correspond bien à la puissance qui apparaît dans l'onde hypersonore et qui est donnée par l'expression (1), en notant que $\Omega = \omega_1 - \omega_2$.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) A. KASTLER; *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4233 et 4535.

(2) L. BRILLOUIN, *Ann. Phys.*, 17, 1922, p. 88.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

OPTIQUE. — *Influence des erreurs commises lors des mesures expérimentales sur la détermination de l'indice d'une couche mince absorbante.* Note (*) de M[lle] **Claude Bazin**, transmise par M. Alfred Kastler.

On examine les incertitudes Δn et Δk qu'entraînent des erreurs de mesure possibles lorsqu'on veut déterminer l'indice de réfraction complexe $n - ik$ d'une substance absorbante à partir de mesures d'épaisseur d et de facteurs de réflexion et de transmission. On montre qu'il y a des valeurs de d pour lesquelles n et k sont indéterminés, ainsi que l'existence de domaines d'épaisseurs dans lesquels Δn et Δk sont petits.

Principe. — On utilise souvent pour la détermination de l'indice complexe $n - ik$ d'une couche mince métallique d'épaisseur d, des mesures photométriques. On mesure, sous incidence normale ou quasi normale, les facteurs de réflexion R et de transmission T, tandis que l'épaisseur elle-même est mesurée séparément. Compte tenu des incertitudes ΔR, ΔT et Δd, dues aux erreurs de mesure, l'indice complexe sera déterminé avec une certaine imprécision que nous désignerons par Δn et Δk. Lorsque $n - ik$ n'est pas une fonction de l'épaisseur de la couche, il est intéressant de savoir quel est ce domaine de valeurs de d pour lequel Δn et Δk sont minimaux pour une longueur d'onde quelconque, ainsi que, d'une façon plus générale, la variation de ces deux quantités avec d.

Le calcul de n et k se fait en résolvant le système d'équations

$$\mathrm{R} = f(n, k, d) \quad \text{et} \quad \mathrm{T} = g(n, k, d).$$

On en déduit

$$\Delta\mathrm{R} = \frac{\partial \mathrm{R}}{\partial n}\Delta n + \frac{\partial \mathrm{R}}{\partial k}\Delta k + \frac{\partial \mathrm{R}}{\partial d}\Delta d,$$

$$\Delta\mathrm{T} = \frac{\partial \mathrm{T}}{\partial n}\Delta n + \frac{\partial \mathrm{T}}{\partial k}\Delta k + \frac{\partial \mathrm{T}}{\partial d}\Delta d.$$

A partir de ces relations nous calculons Δn et Δk que nous écrivons sous la forme

$$\Delta n = \frac{\begin{vmatrix} \Delta\mathrm{R} - \dfrac{\partial \mathrm{R}}{\partial d}\Delta d & \dfrac{\partial \mathrm{R}}{\partial k} \\ \Delta\mathrm{T} - \dfrac{\partial \mathrm{T}}{\partial d}\Delta d & \dfrac{\partial \mathrm{T}}{\partial k} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \dfrac{\partial \mathrm{R}}{\partial n} & \dfrac{\partial \mathrm{R}}{\partial k} \\ \dfrac{\partial \mathrm{T}}{\partial n} & \dfrac{\partial \mathrm{T}}{\partial k} \end{vmatrix}} = \alpha\Delta d + \beta\Delta\mathrm{R} + \gamma\Delta\mathrm{T},$$

$$\Delta k = \frac{\begin{vmatrix} \dfrac{\partial \mathrm{R}}{\partial n} & \Delta\mathrm{R} - \dfrac{\partial \mathrm{R}}{\partial d}\Delta d \\ \dfrac{\partial \mathrm{T}}{\partial n} & \Delta\mathrm{T} - \dfrac{\partial \mathrm{T}}{\partial d}\Delta d \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \dfrac{\partial \mathrm{R}}{\partial n} & \dfrac{\partial \mathrm{R}}{\partial k} \\ \dfrac{\partial \mathrm{T}}{\partial n} & \dfrac{\partial \mathrm{T}}{\partial \mathrm{R}} \end{vmatrix}} = \alpha'\Delta d + \beta'\Delta\mathrm{R} + \gamma'\Delta d$$

Les coefficients α, β, γ, α', β', γ' ne dépendent que des dérivées partielles de R et de T.

Si $n - ik$ ne dépend pas de l'épaisseur, les coefficients α, β, γ, α', β', γ' sont des fonctions de d uniquement pour chaque longueur d'onde. Lorsque $(\partial R/\partial n)/(\partial T/\partial n) = (\partial R/\partial k)/(\partial T/\partial k)$ tous les coefficients deviennent infinis à la fois. Par contre, il est impossible qu'ils se présentent sous une forme indéterminée.

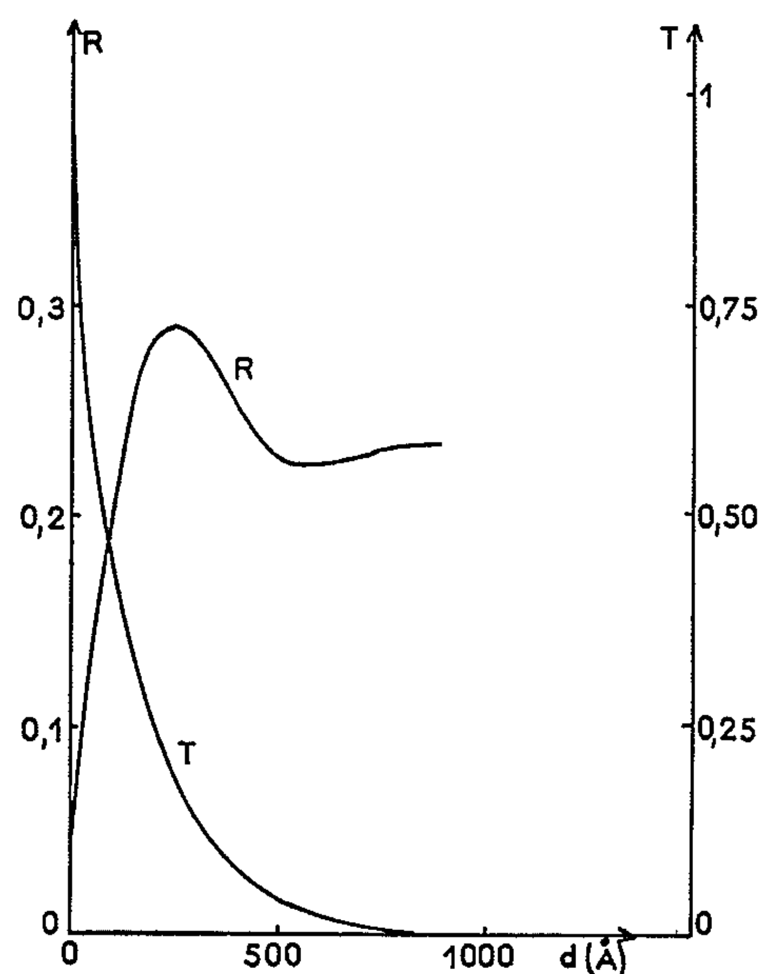


Fig. 1.

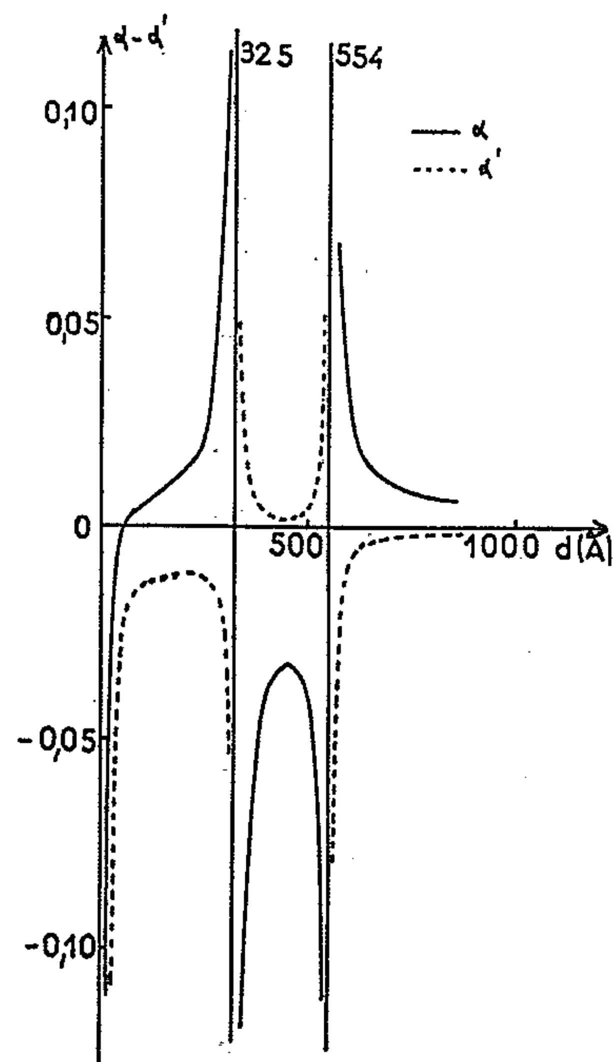


Fig. 2.

Résultats. — Les calculs numériques ont été effectués en prenant comme exemple les résultats obtenus dans une étude des propriétés optiques du sélénium. Pour la longueur d'onde $\lambda = 2\,500$ Å, nous avons trouvé $n = 1{,}90$ et $k = 1{,}22$, valeurs qui sont en bon accord avec celles indiquées par Koehler, Odencrantz et White ([1]). Il faut remarquer que pour un certain nombre de substances et, en particulier de métaux, on trouve des valeurs de n et de k qui sont du même ordre de grandeur. Notre exemple a donc un intérêt plus général et ne représente pas uniquement le cas du sélénium pour la longueur d'onde envisagée.

La figure 1 représente les variations des facteurs de réflexion et de transmission en fonction de l'épaisseur d.

Les figures 2, 3 et 4 représentent les coefficients α, β, γ, α', β', γ', α et α' étant exprimés en Å^{-1}. Pour deux épaisseurs ($d = 325$ et 554 Å) ceux-ci ont une valeur infinie, ce qui signifie qu'il sera impossible de déduire n et k de la mesure de R et T pour des couches minces ayant ces épaisseurs.

Les figures 5 et 6 montrent les variations de Δn et Δk avec d, en supposant que $|\Delta R| = |\Delta T| = 0,002$ et que $\Delta d = 10$ ou 2 Å. Ainsi qu'on pouvait s'y attendre, une diminution de l'erreur sur d a pour effet de

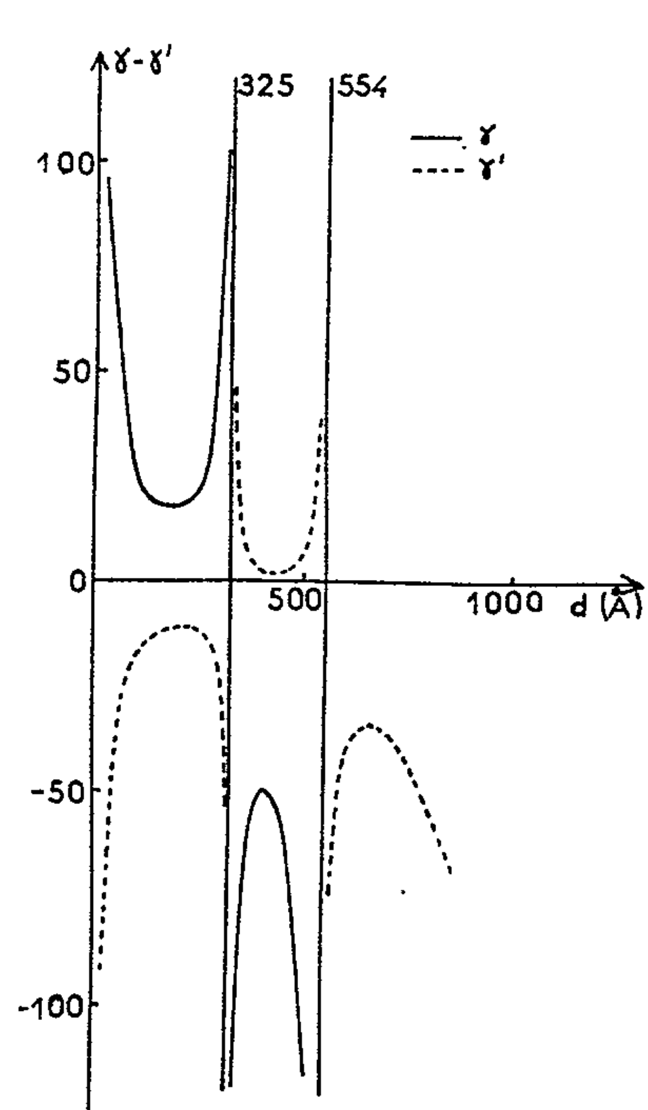


Fig. 3.

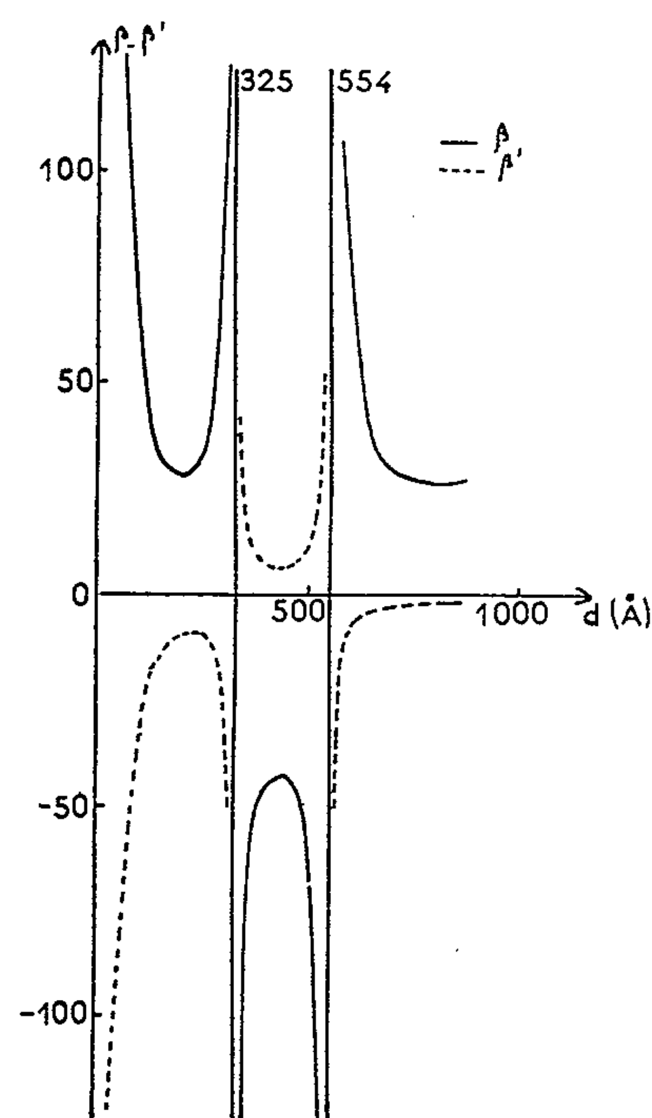


Fig. 4.

diminuer l'incertitude avec laquelle n et k sont connus. Toutefois, on remarquera que : 1° Δn est toujours supérieur à Δk et que 2° tous les deux

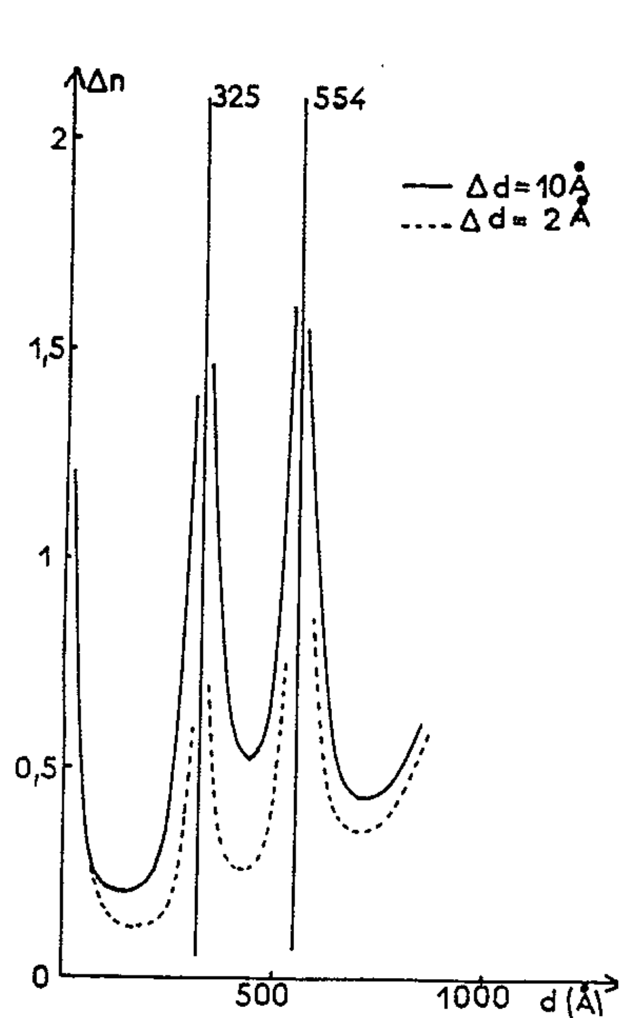


Fig. 5.

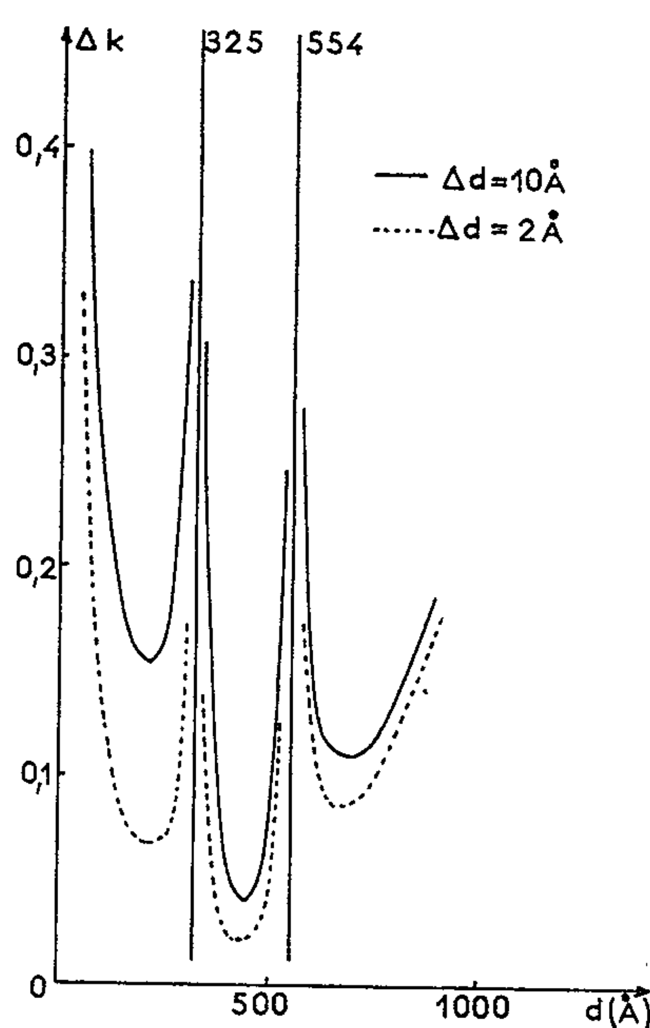


Fig. 6.

sont nettement supérieurs à 0,01. Les calculs ont été faits sans tenir compte du signe des coefficients α, β, γ, α', β', γ', ce qui laisse penser que l'erreur maximale possible réellement est inférieure aux Δn et Δk calculés.

Conclusion. — La méthode de détermination de n et k à partir de la mesure de R et T n'est pas toujours utilisable. Il y a des épaisseurs de lames minces pour lesquelles on ne peut pas déterminer ces quantités et des intervalles d'épaisseurs pour lesquels les incertitudes Δn et Δk sont beaucoup trop grandes pour que les résultats obtenus pour n et k aient une signification quelconque.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

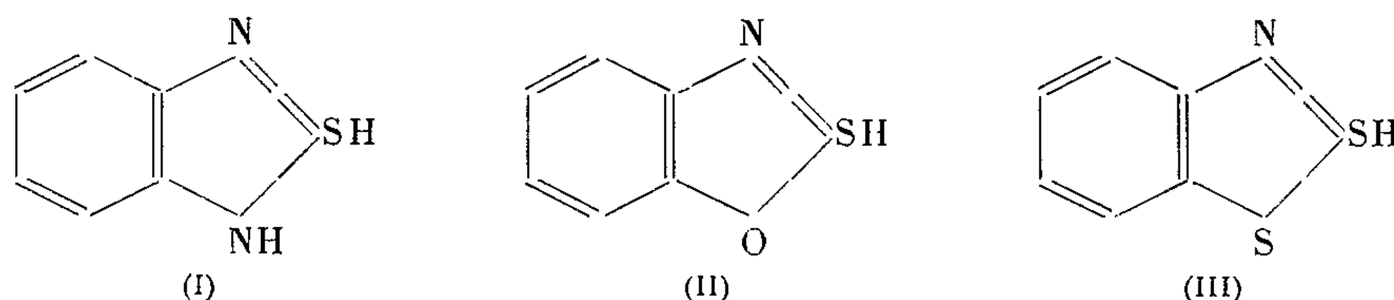
(1) W. F. KOEHLER, F. K. ODENCRANTZ et W. C. WHITE, *J. Opt. Soc. Amer.*, 49, 1959, p. 109.

(*Institut d'Optique*, 3-5, *boulevard Pasteur, Paris*, 15e.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Comparaison des spectres d'absorption infrarouges de trois dérivés hétérocycliques (mercapto-2 benzimidazole, mercapto-2 benzoxazole et mercapto-2 benzothiazole).* Note (*) de MM. **Nguyen Dat Xuong**, **Clément Duval** et **Jean Lecomte**, Membre de l'Académie [1].

La comparaison des spectres d'absorption infrarouges de trois dérivés hétérocycliques, d'une part entre eux et, d'autre part, avec les spectres moléculaires (infrarouge et Raman), obtenus par divers auteurs, permet de mettre en évidence des « suites de bandes ». Elles donnent des indications utiles sur la structure de ces hétérocycles et permettent de commencer l'interprétation des spectres de vibration.

Nous avons enregistré, pour la première fois, au moyen de trois spectrographes Perkin-Elmer à double faisceau (avec prismes de fluorure de calcium, chlorure de sodium et bromure de césium), entre 3 et 25 μ environ, les spectres d'absorption (sous forme de poudre, de pastilles ou d'une couche solide, obtenue après fusion et refroidissement) des trois composés hétérocycliques suivants : (I) mercapto-2 benzimidazole; (II) mercapto-2 benzoxazole; (III) mercapto-2 benzothiazole.

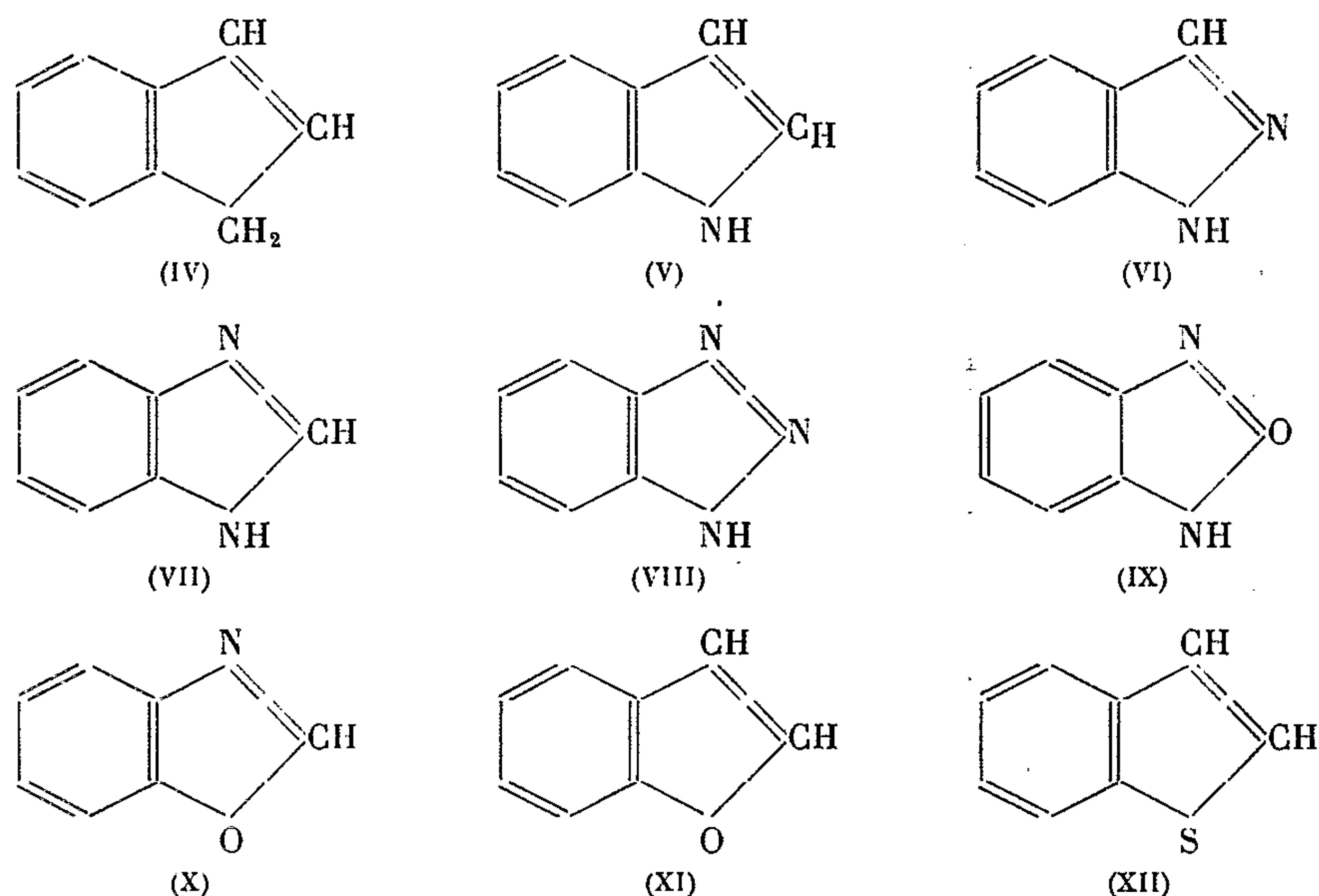


Les dérivés (I) et (II) ont été préparés selon la technique de van Allan et Deacon [2], et le dérivé (III) résulte des conditions expérimentales de Sebrell et Teppema [3].

Interprétation des spectres. — Par suite de la complexité des substances étudiées, il n'était pas possible de penser à une interprétation quelconque sans recourir à la méthode comparative — la seule applicable — en considérant l'effet du remplacement de NH par O et S, d'une part, et aussi en prenant référence des spectres moléculaires de substances qui présentent des structures comparables, avec un noyau de six atomes de carbone, accolé à un hétérocycle de cinq atomes de carbone. On trouve ainsi, dans la littérature, les spectres moléculaires de l'indène (IV), de l'indole (V), de l'indazole (VI), du benzimidazole (VII) du benzotriazole (VIII), de l'anthranile (IX), du benzoxazole (X), de la coumarone (ou benzo-2.3 furanne) (XI) et du thionaphtène (ou benzo-2.3 thiofène) (XII).

Nous donnons en [4] quelques références concernant ces spectres.

Lorsqu'on établit un tableau des maximums d'absorption (ou des raies Raman), en rangeant ces différentes substances dans un ordre déterminé, par exemple de (I) à (III), d'une part et de (IV) à (XII) d'autre part, on constate que certaines bandes infrarouges ou certaines raies Raman



se retrouvent, avec des déplacements relativement modérés, lorsqu'on passe d'un spectre aux suivants. L'un de nous a donné, depuis longtemps, le nom de « suites » à de telles successions de bandes. Il est vraisemblable que ces « suites », dont les bandes ou les raies possèdent généralement des intensités du même ordre, des polarisations équivalentes et aussi, dans les cas où la détermination en est possible, des structures fines du même type, correspondent à des modes de vibration analogues.

On peut résumer les comparaisons de la manière suivante :

a. On trouve, dans les spectres des trois dérivés étudiés [(I), (II), (III)], diverses « suites » de bandes d'absorption, qui rappellent celles de dérivés orthodisubstitués du benzène, avec des substituants légers comme CH_3, NH_2, OH par exemple. Par conséquent, *on peut conclure que le noyau hexagonal, accolé à l'hétérocycle pentagonal, possède une structure analogue à un cycle benzénique.* Il n'est pas dans notre intention de procéder à une discussion de l'équivalence ou de la non-équivalence des liaisons entre atomes de carbone du cycle benzénique; mais on reconnaît facilement ce dernier, avec les substituants légers indiqués, à des vibrations notées par Kohlrausch et coll. par : *c* (vers 520 cm^{-1}), *d* (vers 580 cm^{-1}), *e* (vers 735 cm^{-1}), *f* (vers 1040 cm^{-1}), *g* (plus douteux vers 1150 cm^{-1}), *h* (vers 1220-1260 cm^{-1}) et *i* (vers 1605 cm^{-1}).

Ces « suites » se retrouvent dans les trois spectres des dérivés hétérocycliques (I), (II) et (III), déplacées, soit vers de plus courtes longueurs d'onde, soit vers de plus grandes longueurs d'onde. (On rappelle que, pour le benzène, certaines de ces « suites » sont plus sensibles que d'autres à l'effet du substituant.) Il est aussi remarquable de constater que, dans le passage de (I) à (II) et à (III), qui s'accompagne d'un accroissement du poids moléculaire, on observe également un déplacement des bandes dans les deux sens. On retrouve vraisemblablement les « suites » précédentes

du noyau benzénique entre les limites suivantes : *c* : 479-485, *d* : 600-669, *e* : 740-750, *f* : 1016-1012, *g* : 1177-1156 ?, *h* : 1212-1245, *i* : 1626-1597 cm^{-1}. [Le premier de ces nombres, dans chaque cas, se rapporte à (I) et le deuxième à (III).] La dernière suite *i* se trouve doublée, dans nos substances, par une autre suite qui montre une marche assez analogue, et qui se trouve entre 1618 et 1583 cm^{-1}. Cette nouvelle « suite » apparaît probablement par une levée dans la dégénérescence de la vibration benzénique correspondante, rendue possible par la très faible symétrie de nos composés.

Ainsi, les trois hétérocycles (I) à (III), possèdent un noyau aromatique de même structure que les composés (IV) à (XII), mais différent de celle du composé (IX) (anthranile).

Il nous semble intéressant de souligner que ce résultat, qui peut d'ailleurs se transposer immédiatement à d'autres hétérocycles, s'obtient, d'une manière relativement simple, avec les spectres moléculaires (infrarouge et Raman). Lorsque plusieurs structures apparaissent possibles, on choisit alors celle qui apporte le moins de perturbations aux vibrations du noyau benzénique. Rappelons aussi que Kohlrausch et coll. ont indiqué la possibilité, par cette technique spectrale, d'effectuer un classement suivant le caractère des liaisons : il se rapproche le plus d'une structure naphtalénique avec l'indazole (VI) et le benzimidazole (VII), l'indène (IV) correspondant presque uniquement à un caractère benzénique. Ces conclusions se présentent en accord avec les présentes déterminations.

b. D'une manière générale, le remplacement de NH (I), par O (II) et par S (III), se traduit par des modifications spectrales, certes non négligeables, ainsi que nous l'avons déjà mentionné, mais qui semblent, pour la plupart, relativement faibles, si l'on ne considérait que la masse des atomes substitués. Ces variations se notent dans les suites de 1509-1594, 1462-1455, 1457-1422, 1365-1373, 1337-1357 et 1269-1182 cm^{-1}. On peut vraisemblablement les attribuer à des vibrations du noyau hétérocyclique, auxquelles prend naturellement part le noyau benzénique accolé.

c. La comparaison des spectres moléculaires de l'indène (IV) et de l'indane, dans lequel les « doubles liaisons » du noyau pentagonal sont saturées, a conduit Kohlrausch et coll. à attribuer une bande particulière à la liaison C=C du cycle pentagonal. Elle existe aussi, sous forme de liaison C=C où C=N, dans les spectres des hétérocycles (V), (VI), (VII), (VIII), (XI), (XII); mais manque dans ceux de (VIII) et (IX). Si, dans ce dernier cas, la constatation semble normale, puisque, dans le cycle pentagonal, on ne trouve plus de « double liaison » C=C ou C=N, nous avons encore avec (VIII), une liaison N=N, qui aurait pu se traduire dans le spectre, mais qui n'apparaît pas, peut-être seulement à cause de la faiblesse de la bande correspondante. Nous retrouvons cette bande, avec (I), (II) et (III), entre 1618 et 1583 cm^{-1}, comme si la vibration de valence ν (N=S) se plaçait aussi dans la même région.

Conformément à la règle générale, par suite de la conjugaison entre l'une des « doubles liaisons » du cycle benzénique et celle du cycle pentagonal, il se produit un abaissement dans le nombre d'ondes de la « double liaison » du cycle pentagonal. Lorsque cette conjugaison disparaît, comme dans l'anthranile, on observera une élévation de cette vibration (à 1638 cm^{-1}), vers une valeur correspondant à une « double liaison » isolée.

Il est assez remarquable que, pour des substances aussi compliquées, il reste possible, en première approximation, de considérer séparément des liaisons C=C ou C=N et de confirmer ainsi, par spectrométrie infrarouge, les formules proposées.

d. La liaison S—H se manifeste par sa vibration de valence dans la région de 2 550 cm^{-1}, avec une bande d'intensité moyenne, en accord avec les travaux d'autres auteurs. La vibration de déformation (cisaillement) de la même liaison est supposée se placer vers 830 cm^{-1}. Il a été impossible de l'identifier parmi des bandes qui se mesurent dans cette région.

e. Les bandes correspondant à des vibrations de valence C—H du noyau benzénique, occupent une position normale vers 3 070 cm^{-1}, sauf pour le composé (I), où elle se place vers de plus grands nombres d'ondes (3 140 cm^{-1}). Ce résultat pourrait se rapprocher de la position de vibrations analogues pour l'indène, nettement au-dessus de 3 070 cm^{-1}, la présence du groupement NH pourrait ainsi jouer un rôle analogue au groupement C—H de l'indène. Nous préférons, toutefois, une autre explication, en voyant, dans la bande de 3 140 cm^{-1}, une indication de l'association entre les groupements NH de deux molécules. La bande de valence C—H correspondrait ainsi à la petite absorption vers 3 096 cm^{-1}. Pour le composé (II), la très forte bande vers 3 278 cm^{-1} traduit aussi probablement des associations intermoléculaires par l'intermédiaire de l'atome d'azote de l'hétérocycle, les petites bandes vers 3 069 et 3 039 cm^{-1} représentant, comme pour (I) et (III), des vibrations de valence du groupement C—H. Dans l'établissement des suites, on voit, par ces exemples, qu'il est dangereux de suivre uniquement l'intensité des bandes.

f. Il était tentant de rapprocher les vibrations de l'hétérocycle pentagonal à celles d'autres composés hétérocycliques possédant aussi un ou plusieurs atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre dans un cycle pentagonal (par exemple pyrrole, furanne et thiofène). L'un de nous a étudié ([5]) le problème des vibrations de ces hétérocycles qui se trouve également traité dans d'autres publications. On possède d'autre part, des renseignements sur d'autres hétérocycles ([6]). Dans tous les cas, il ne semble pas qu'on puisse retrouver, dans tous les spectres des composés de (I) à (XII), des vibrations de l'hétérocycle, lorsqu'il se trouve former, à lui seul, une molécule. Tout au plus, peut-on penser, pour nos composés (I) à (III), que des vibrations prédominantes de l'hétérocycle se placent entre 1350

et 1500 cm^{-1} (vibrations de valence), ou encore dans la région de 650-700 cm^{-1} (vibration de déformation gauche du cycle pentagonal et des atomes d'hydrogène).

Cette difficulté de retrouver des vibrations caractéristiques de l'hétérocycle confirme le point de vue précédent d'une influence prépondérante du cycle benzénique dans le spectre de nos composés.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Hélène Etchard.

(2) VAN J. A. ALLAN et B. D. DEACON, *Organic Syntheses*, 30, 1950, p. 56 et 57.

(3) J. SEBRELL et L. B. TEPPEMA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 1753.

(4) K. W. F. KOHLRAUSCH et R. SEKA, *Ber.*, 71, 1938, p. 985, 1551 et 1563; J. ENTEL, C. H. RUOF et H. C. HOWARD, *Anal. Chem.*, 25, 1953, p. 130 et suiv.

(5) J. LECOMTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1946, p. 415, etc...

(6) A. W. REITZ, *Z. phys. Chem.*, B, 33, 1936, p. 179; R. C. LORD et F. A. MILLER, *J. Chem. Phys.*, 10, 1942. p. 328; H. W. THOMPSON et R. B. TEMPLE, *Trans. Faraday Soc.*, 41, 1945, p. 27; A. HIDALGO, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 366 et suiv.

(7) M. MILONE et E. BORELLO, *Gaz. Chem. Ital.*, 81, 1951, p. 368 et 677; *Advances in Molecular Spectroscopy*, Pergamon Press, 1962, p. 885; E. BORELLO, *Gaz. Chem. Ital.*, 89, 1959, p. 1437; J. COUTEAU, G. DAVIDOVICS, J. MENTZGER, M. AZZARO et M. POITE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1794; E. BORELLO et A. ZECCHINA. *Spectrochim. Acta*, 19, 1963, p. 1703, etc...

(*Laboratoire de Recherches microanalytiques*,
11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e
et *Laboratoire de Recherches physiques, à la Sorbonne*,
1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Influence de la température sur le déplacement de la raie 2 537 Å du mercure sous l'effet de l'hélium à faible et haute densité.* Note (*) de M. **Raoul Granier** et Mme **Janine Granier**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous observons un effet de température présentant un maximum. La confrontation de ces résultats avec la théorie quantique de Schuller confirme l'importance du rôle joué par le potentiel répulsif de type exponentiel.

Nous avons, dans une Note précédente [1], signalé que l'effet de température, que nous observions avec le rubidium perturbé par l'hydrogène ou le deutérium, était correctement interprété par les relations théoriques proposées par Schuller [2]. Ces relations font apparaître que la courbe représentant, à densité constante, le déplacement de la raie en fonction de la température doit présenter un maximum. Nous avons donc cherché à mettre en évidence ce maximum, mais il importait avant tout que la température correspondante fût expérimentalement accessible, aussi avons-nous choisi le couple mercure-hélium.

Les courbes de la figure 1 représentent l'ensemble de nos résultats concernant le déplacement, exprimé en cm^{-1}, de la raie $^1S_0 - {}^3P_1$ du mercure perturbé par l'hélium. Ces mesures ont été effectuées dans un domaine de températures et de pressions s'étendant jusqu'à 900°C et 1500 kg/cm² (par souci de clarté, les points expérimentaux, de 20 à 50 par courbe, ne sont pas reproduits : leur écart maximal par rapport à chaque courbe est de $\pm$ 0,5 cm^{-1}).

La figure 2 représente un agrandissement de la partie rectiligne des courbes précédentes. Son domaine, limité à une densité de 100 Amagats (Amg), est celui de validité de la théorie des chocs que nous allons maintenant appliquer.

Comme nous l'avons déjà indiqué dans des Notes précédentes [(1), (3)] il est nécessaire d'adopter pour le terme répulsif du déplacement l'expression quantique

$$D_{rep} = 6\pi^{\frac{1}{2}} n (\pi\sigma^2)\, amk\mathrm{T} \exp(-18\pi^3 a^2 m^3 k\mathrm{T})$$

qui dérive de la forme exponentielle adoptée par Schuller [2] pour le potentiel répulsif d'interaction; a représente la variation entre l'état de base et l'état excité d'un paramètre lié à ce potentiel, tandis que σ est la somme des rayons réels des atomes actifs et perturbateurs, n la densité numérique de ces derniers, m la masse réduite du couple.

Le terme attractif du déplacement prend, toujours d'après Schuller [2] deux formes différentes suivant la valeur du rapport σ/ρ_0, où

$$\rho_0 = \left(\frac{3\pi^2}{4}\right)^{\frac{1}{5}} b^{\frac{1}{5}} \bar{v}^{-\frac{1}{5}}, \qquad \text{avec} \quad \bar{v} = \left(\frac{8k\mathrm{T}}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}},$$

b, étant défini par la relation $V = -hb/r^6$ qui exprime la variation du potentiel attractif d'interaction entre l'état de base et l'état excité :

$$b = b^* - b^0.$$

Ainsi pour $\sigma/\rho_0 > 1$,

$$D_{att} = -1{,}57\, n\, (\pi\sigma^2)\, \frac{b}{\sigma^5}, \tag{1}$$

tandis que pour $\sigma/\rho_0 < 1$,

$$D_{att} = -0{,}96 \left(\frac{8k}{\pi}\right)^{\frac{3}{10}} n b^{\frac{2}{5}} m^{-\frac{3}{10}} T^{\frac{3}{10}} \left[1 + f\left(\frac{\sigma}{\rho_0}\right)\right], \tag{2}$$

où $f(\sigma/\rho_0)$ est une fonction connue.

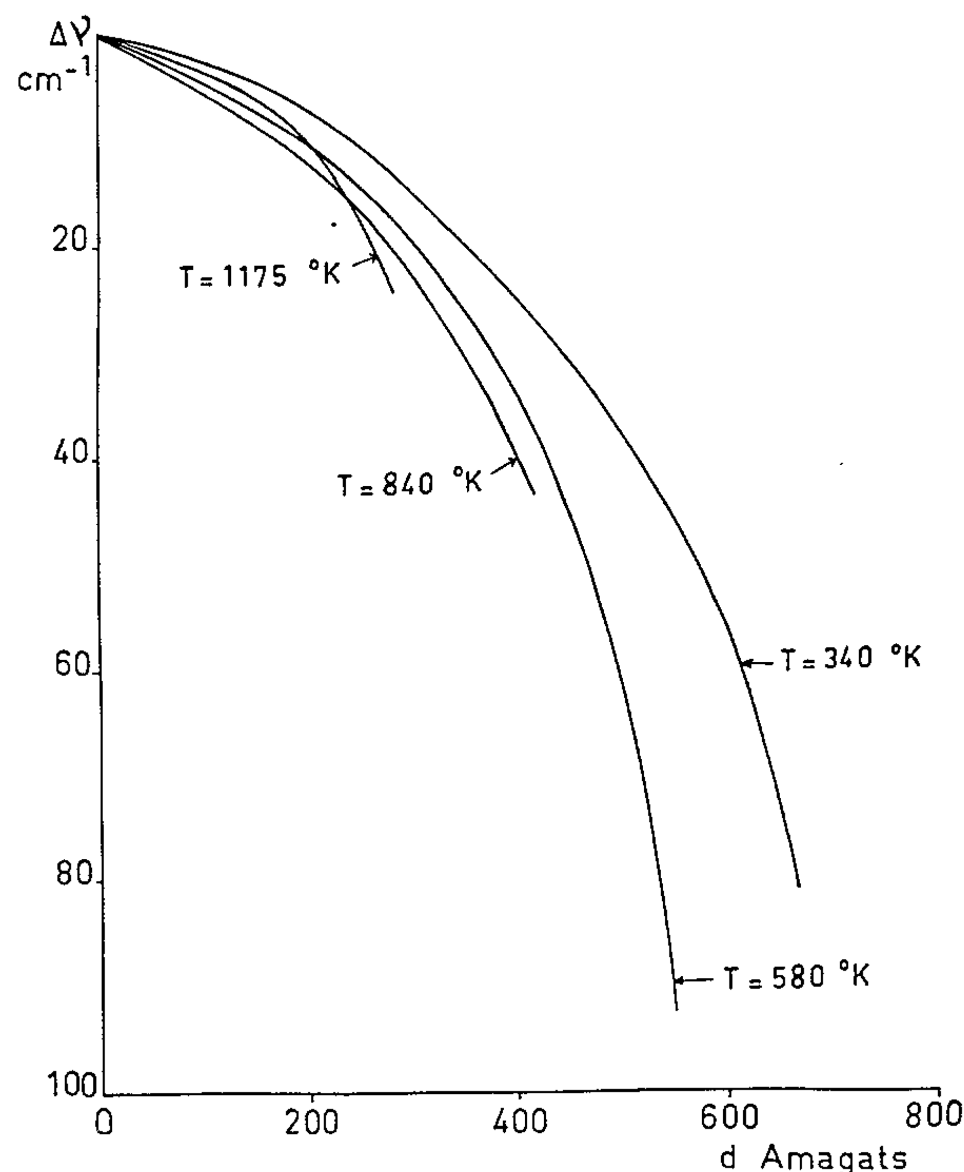


Fig. 1.

Ne pouvant, faute de données, calculer directement le rapport σ/ρ_0 nous avons successivement envisagé les deux possibilités, mais seule la relation (1) rend correctement compte de nos résultats expérimentaux, en particulier de la température donnant lieu à un déplacement maximal : 810°K.

L'expression du déplacement effectif peut se mettre sous la forme

$$D = -\eta n b + \zeta n m T a \exp(-\mu m^3 T a^2). \tag{3}$$

Les deux inconnues sont les paramètres a et b liés aux potentiels.

Nous les déterminons en mesurant les déplacements à deux températures différentes :

$$T_1 = 340^\circ K, \qquad T_2 = 580^\circ K,$$

nous trouvons sur les courbes de la figure 2 :

$$D_{T_1} = 0,025 \text{ cm}^{-1}/\text{Amg}, \qquad D_{T_2} = 0,040 \text{ cm}^{-1}/\text{Amg}.$$

d'où les valeurs des paramètres des potentiels :

$$a = 0,75.10^{40}, \qquad b = 0,23.10^{-33} \text{cm}^6.\text{s}^{-1}.$$

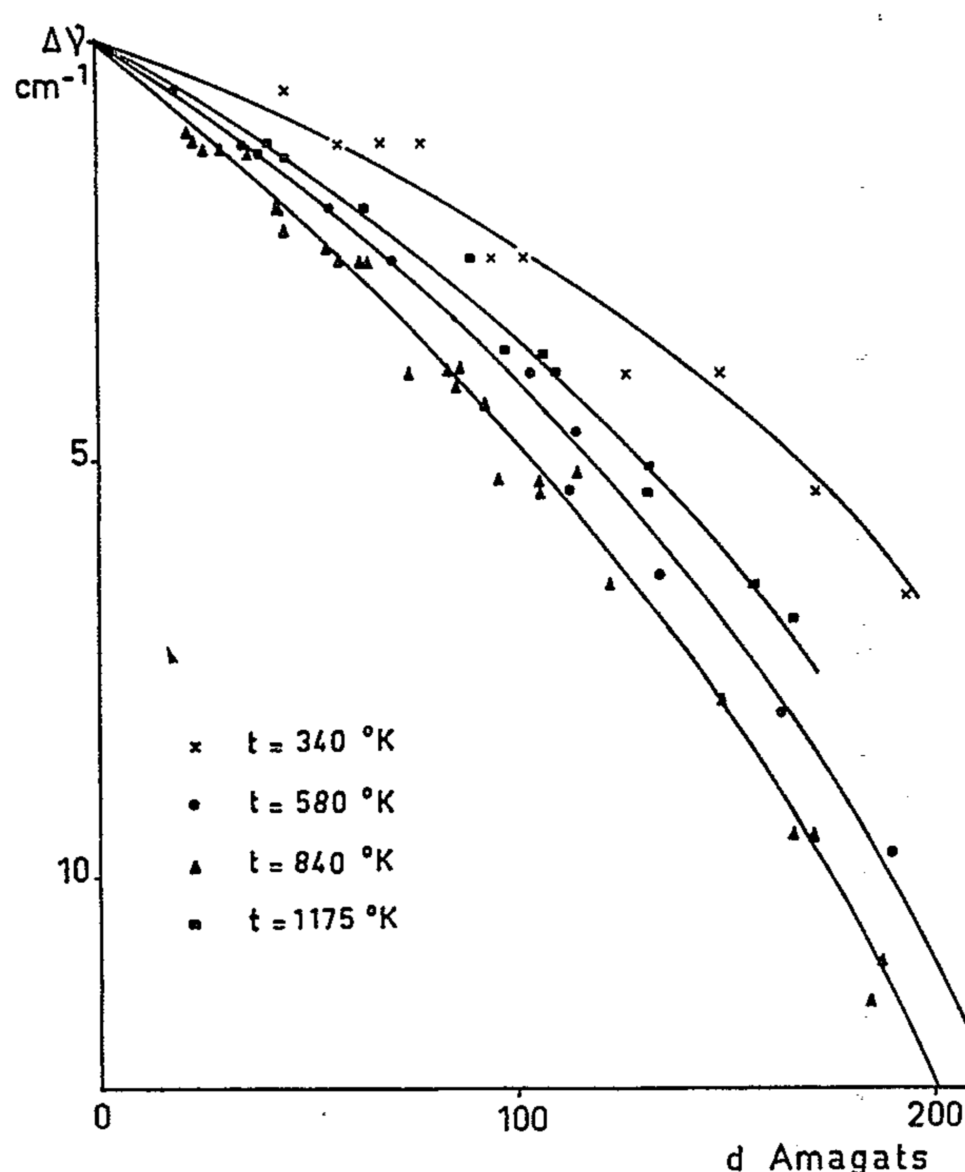


Fig. 2.

Partant de ces valeurs, nous pouvons calculer le déplacement à toute autre température :

à 840°K :

$$D_{calc} = 0,043 \text{ cm}^{-1}/\text{Amg} \qquad \text{tandis que} \qquad D_{expér} = 0,047;$$

à 1175°K :

$$D_{calc} = 0,037 \text{ cm}^{-1}/\text{Amg} \qquad \text{tandis que} \qquad D_{expér} = 0,030.$$

La figure 3 représente les déplacements calculés à partir de la formule (3), en fonction de la température absolue. Le maximum de la courbe, se situe à 810°K.

Ces résultats sont en bon accord avec nos observations expérimentales. De Kluiver [4] trouvait un déplacement de 0,031 cm⁻¹/Amg pour une température comprise entre 50 et 100°C. Cette valeur, légèrement supérieure à la nôtre, est en bon accord avec nos résultats si l'on tient compte de ce que ses mesures débutent à 180 Amg, c'est-à-dire dans une région où le déplacement n'est déjà plus une fonction linéaire de la densité.

Pour les mêmes raisons, Robin [(5), (5 bis)] trouve un déplacement moyen de 0,075 cm^{-1}/Amg entre 0 et 400 Amg.

Les résultats exposés plus haut, nous paraissent justifier l'emploi du potentiel exponentiel et des relations quantiques suggérées par Schuller (2). Ils permettent aussi de déterminer les constantes d'interaction de London pour l'état excité. En effet, il est possible de calculer à partir des forces d'oscillateur la constante relative à l'état de base.

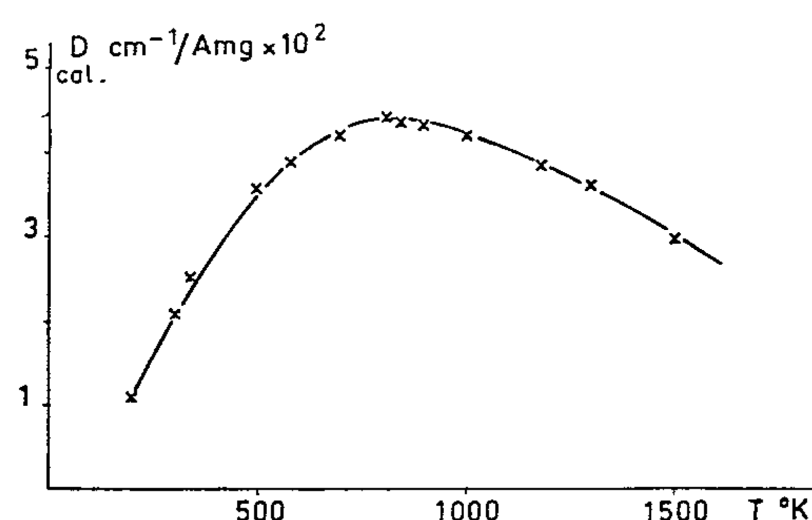


Fig. 3.

On trouve,

$$b^0 = 0,41 \cdot 10^{-32}\,\text{cm}^6.\text{s}^{-1},$$

d'où pour l'état excité :

$$b^* = 0,43 \cdot 10^{-32}\,\text{cm}^6.\text{s}^{-1}.$$

Remarquons que nous n'avons pas tenu compte des faibles variations de σ et de b en fonction de la température.

Au-delà de 100 Amg, les déplacements ne sont plus linéaires en fonction de la densité et la théorie des chocs n'est plus rigoureusement valable.

D'ailleurs, aux densités élevées, un « satellite bleu » apparaît au voisinage immédiat de la raie entraînant une incertitude sur la position réelle de la raie, aussi, pensons-nous que le couple mercure-hélium est mal adapté à l'étude des déplacements à haute densité.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) R. GRANIER et Mme J. GRANIER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2627.
(2) F. SCHULLER, *Thèse*, Paris (*J. Recherches C. N. R. S.*, 61, 1962, p. 281).
(3) R. GRANIER, Mme J. GRANIER et E. DE CROUTTE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3622.
(4) A. MICHELS et H. DE KLUIVER, *Physica*, 22, 1956, p. 919.
(5) J. ROBIN, *Thèse* (*J. Recherches C. N. R. S.*, 47, 1959).
(5 bis) J. ROBIN, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1491.

(*Laboratoire des Hautes Pressions du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Perturbation de la raie d'absorption* Lyman α *de l'hydrogène atomique piégé dans une matrice solide.* Note (*) de

M. **Jean-Yves Roncin**, Mme **Nicole Damany** et M. **Boris Vodar**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a observé, par spectrographie photographique, en utilisant comme source le continuum émis par une étincelle initiée dans le vide, l'absorption de la raie *Lyman* α de l'hydrogène atomique piégé dans une matrice d'argon solide. On trouve un déplacement de 45 Å vers les courtes longueurs d'onde, par rapport à la position dans le spectre de l'atome libre.

Dans le cadre de notre programme de recherches sur la perturbation des raies atomiques en absorption, nous avons précédemment rapporté quelques résultats expérimentaux concernant la perturbation des raies de résonance du mercure et des gaz rares [(1), (2)].

En utilisant une méthode analogue, exception faite pour l'éjection du gaz avant sa condensation sur la fenêtre refroidie (3), nous avons pu étudier la raie *Lyman* α de l'hydrogène et du deutérium atomiques, piégés dans l'argon à la température de l'hélium liquide.

Pour l'obtention de l'hydrogène atomique, nous nous sommes inspirés du montage réalisé par Herzberg (4) pour l'étude de l'absorption de *Lyman* α dans le gaz : un ballon, maintenu à 0°C, contient le mélange d'eau ou d'eau lourde et d'argon, la pression totale étant de l'ordre de 30 torrs. Ce mélange est admis dans le tube de Wood par l'intermédiaire d'un robinet à aiguille, puis les produits de la décharge traversent un manchon en pyrex, refroidi à l'azote liquide : l'intérieur est revêtu d'un dépôt de téflon destiné à freiner la recombinaison sur les parois (5). Ce manchon se termine par un orifice de 0,6 mm de diamètre placé à 25 mm de la fenêtre refroidie du cryostat. On règle le débit de façon à obtenir un courant de décharge de l'ordre de 100 mA. Le manchon refroidi joue un double rôle : d'une part, il piège l'eau non décomposée ainsi que des radicaux hydroxyles formés dans la décharge ou l'eau oxygénée due à leur recombinaison; d'autre part, il assure un prérefroidissement du mélange avant sa condensation sur la fenêtre du cryostat. Shade (6) a étudié l'influence de la température d'un jet sur son taux de condensation : nous avons pu contrôler l'importance de ce facteur en comparant les spectres obtenus pour du xénon en matrice de néon, matrice difficile à condenser, en procédant ou non au prérefroidissement : sans prérefroidissement, nous obtenons le spectre du xénon pur, tandis qu'un conditionnement du jet à 77°K, nous permet d'observer un spectre considérablement déplacé vers les courtes longueurs d'onde (déplacement de 105 et 109 Å respectivement pour les raies placées à 1469 et 1296 Å dans le gaz), ce qui indique que le xénon a été effectivement piégé dans le néon.

La figure 1 est la reproduction d'une série de spectres obtenus en formant sur la même fenêtre, par condensations sucessives, une couche d'épaisseur croissante. Quelques raies superposées au continu et la raie *Lyman* α réabsorbée dans la source permettent l'étalonnage en longueurs d'onde. La précision sur la position maximale de la raie d'absorption n'est limitée que par la largeur propre de la bande; elle est estimée à ± 1 Å.

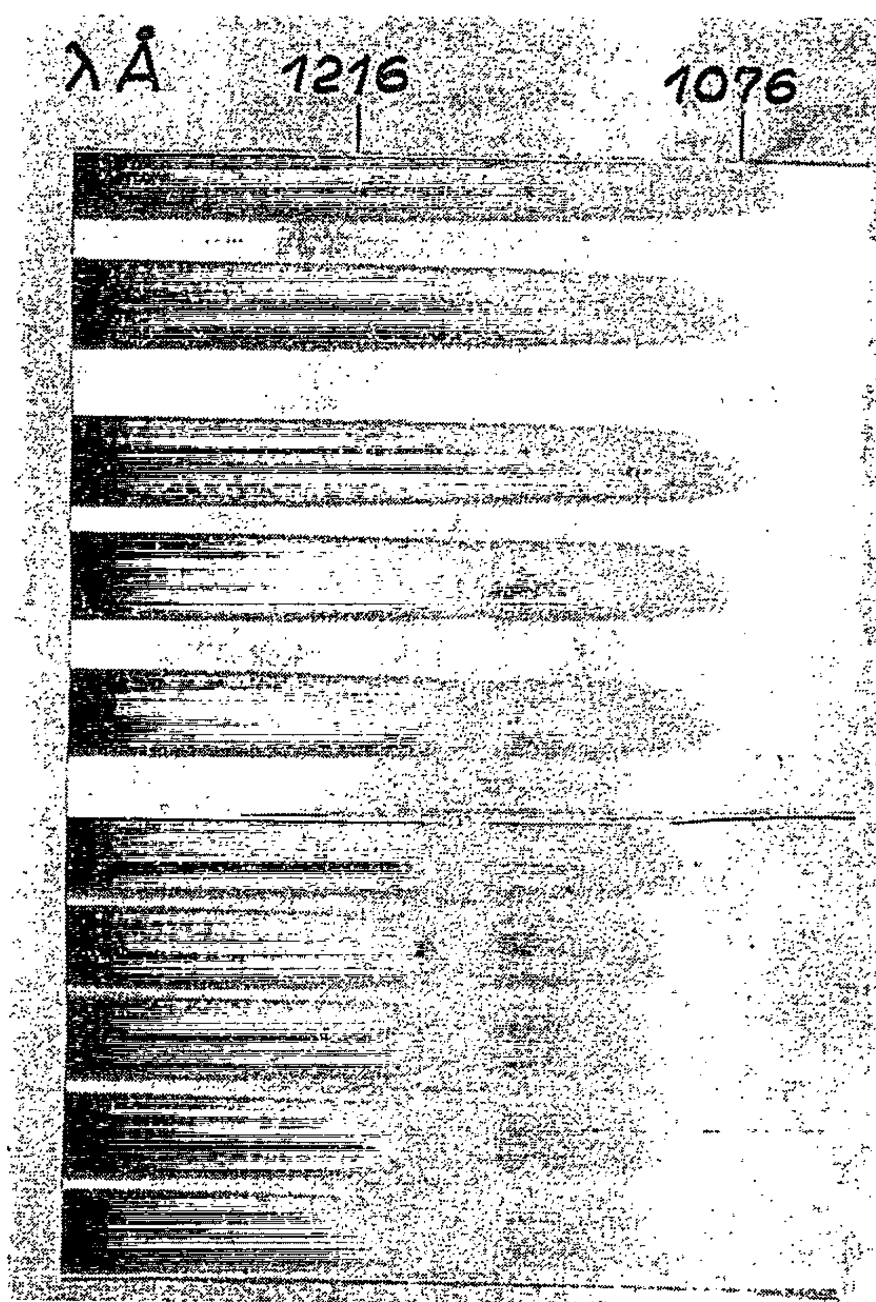


Fig. 1.

La figure 2 donne la densité optique en fonction de la longueur d'onde pour une couche obtenue par une éjection unique de 65 s. La bande observée, dont le maximum se situe à 1171 ± 1 Å, présente un élargissement notable du côté des grandes longueurs d'onde, comme du reste pour les raies analogues du xénon ou du krypton en matrice. De plus on trouve, sur tous les spectres analysés, un épaulement accentué côté courtes longueurs d'onde situé vers 1130 Å.

Nous avons vérifié qu'on ne pouvait attribuer la raie observée à un produit de la décharge autre que H ou D. En effet, on forme aussi OH, O_2H_2 et, à l'état de traces CO, O et O_2. Nous avons pu atténuer, sans pourtant les supprimer tout à fait, les bandes d'absorption dues à CO, observables depuis 1560 jusqu'à 1312 Å, mais leur présence ne nous gêne

pas au-dessous de 1300 Å. Par ailleurs, l'hypothèse que la bande soit due à de l'oxygène moléculaire a pu être écartée, car nous avons effectivement observé les bandes d'absorption de l'oxygène piégé dans l'argon, bandes situées à 1180 et 1141 Å et correspondant aux bandes 1244 et 1205 Å du gaz.

Si la bande provenait du radical hydroxyle, on devrait observer une différence de plusieurs angströms dans sa position, suivant qu'on excite de l'eau ou de l'eau lourde, en raison de l'effet isotopique important pour ce radical ([7]), ce qui n'est pas le cas.

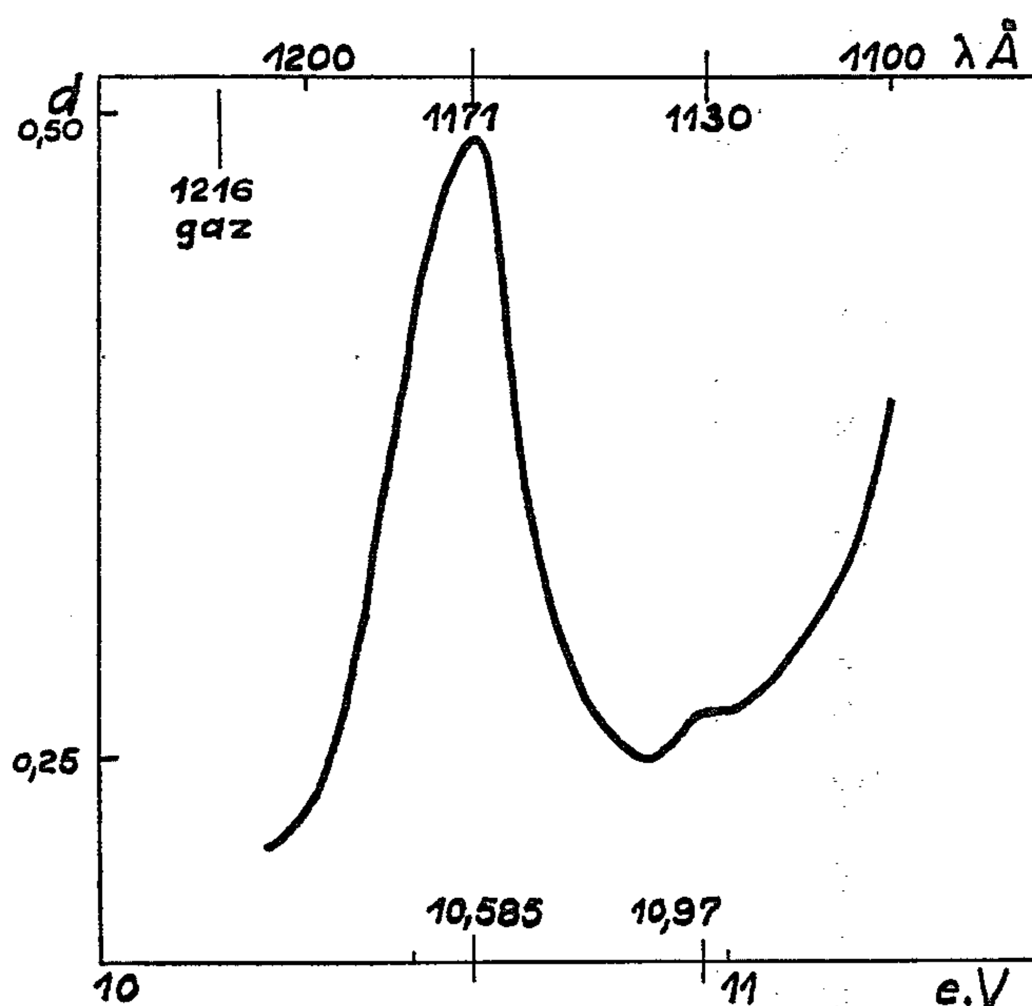


Fig. 2.

D'ailleurs, par sa forte intensité et sa dissymétrie, cette absorption présente l'aspect caractéristique de toutes les raies atomiques de résonance que nous avons observées jusqu'ici en matrices.

Le nombre total d'atomes d'hydrogène ou de deutérium formés se mesurait, après recombinaison moléculaire et réchauffement complet du cryostat, à l'aide d'une jauge à palladium. En comparant ce nombre à celui des molécules d'eau introduites dans le tube de Wood nous trouvons qu'environ 10 % de celles-ci sont effectivement dissociées. Si, par ailleurs, on admet que la force d'oscillateur f reste sensiblement la même pour le solide que pour le gaz, soit 0,416 pour la raie *Lyman* α ([8]), on peut, à partir de la formule

$$f = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 n} \int k_\nu \, d\nu$$

déterminer le nombre d'atomes donnant lieu à la bande que nous observons. Ce calcul nous conduit à 2.10^{15} atomes/cm^2 de la couche. D'autre part,

on peut considérer l'éjecteur comme une surface source (en raison de sa forme et de la pression de quelques torrs qui règne dans le tube), pour laquelle la matière évaporée se répartit uniformément sur une sphère de diamètre égal à la distance séparant l'éjecteur de la fenêtre ([9]). En admettant un taux de condensation sur la fenêtre égal à 0,6, comme pour l'argon ([10]), on trouve que 8.10^{15} atomes/cm^2 environ devraient être piégés sur la fenêtre en absence de recombinaison. Ceci nous conduit donc à un taux de recombinaison des atomes d'hydrogène de l'ordre de 75 % au cours de l'éjection. Par contre, deux spectres pris l'un aussitôt la couche formée, l'autre quelques minutes plus tard, n'ont pas présenté de différence sensible, ce qui montre que le système est stable. L'épaisseur de la couche d'argon est de l'ordre de 2 300 Å, et la dilution des atomes d'hydrogène de 1 pour 250 atomes d'argon.

Alors que cette rédaction était en cours, nous avons eu connaissance d'un travail récent de Baldini ([11]) qui, en utilisant une technique très voisine de celle que nous décrivons, a obtenu, de son côté, le spectre de l'hydrogène atomique piégé dans une matrice d'argon : ses résultats sont en bon accord avec les nôtres, sauf qu'il observe un déplacement un peu plus faible (42 Å au lieu de 45). Ceci pourrait être dû au fait que, grâce au prérefroidissement du jet, nous obtenons de meilleures conditions de condensation sur la fenêtre.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) J. Y. Roncin et N. Damany-Astoin, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 385.
(2) J. Y. Roncin, V. Chandrasekharan et N. Damany, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2513.
(3) Final Technical Report Contract Number D-A 591 EUC 2882, 1er avril 1964.
(4) G. Herzberg, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 234, 1956, p. 516.
(5) Solution F. E. P. 120 F envoyée par le Docteur D. Kleppner, Dept of Phys., Harvard University, U. S. A.
(6) R. W. Shade, *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 915.
(7) G. Herzberg, *Molecular Spectroscopy of diatomic molecules*, Van Nostrand, 1960, p. 560.
(8) Y. Sugiura, *J. Phys. Rad.*, 6, 1927, p. 113.
(9) L. Holland, *Vacuum Deposition of Thin Films*, Chapman and Hall, 1956, p. 299.
(10) S. N. Foner, F. A. Mauer et L. H. Bolz, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 546.
(11) G. Baldini, *Phys. Rev.*, 136, 1964, p. A 248.

(Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Modulation interne d'un laser à gaz à 4 000 MHz.* Note (*) de M. Nguyen Ngoc Chau, présentée par M. Louis de Broglie.

De nombreux travaux ont été consacrés à la modulation de la lumière émise par un laser à l'aide d'un modulateur placé à l'extérieur de la cavité Pérot-Fabry : c'est ce que nous appelons la modulation externe ([1]).

On peut également modifier les caractéristiques du faisceau de sortie en agissant sur l'un des paramètres de l'oscillateur laser : c'est la modulation interne. Ainsi, la modulation de la surtension de la cavité Pérot-Fabry est très utilisée surtout dans les lasers déclenchés de grande puissance ([2]). La modulation de couplage est également très étudiée ([3]).

Nos expériences portent sur la modulation interne d'un laser à gaz fonctionnant à 6 328 Å (mélange He-Ne). La fréquence de modulation est aux alentours de 4 000 MHz.

La cellule de modulation — constituée par un barreau de phosphate monopotassique (KDP) logé dans une cavité cylindrique en cuivre résonnant à 4 000 MHz en mode TM_{010} — est placée dans la cavité Pérot-Fabry contenant également le tube à décharge excité en courant continu.

La séparation des miroirs M_1 et M_2 — miroirs à couches multidiélectriques, concaves ou plans — est de l'ordre de 1,50 m. Le tube à décharge T contenant le mélange He-Ne est fermé par des fenêtres inclinées à l'angle de Brewster. Pour éviter des pertes dues aux réflexions, l'élément biréfringent du modulateur M présente des surfaces terminales inclinées de 56° sur l'axe optique. La lumière sortant du tube T tombe sur le KDP sous l'incidence brewstérienne et traverse le cristal parallèlement à l'axe optique qui est également l'axe géométrique de la cavité cylindrique TM_{010} excitée par une boucle bien adaptée (taux d'ondes stationnaires $\leqq 1,1$). La longueur du cristal de section carrée est de 25 mm; les côtés de la section mesurent 4,4 mm.

Grâce à une taille en biseau du cristal modulateur, son insertion dans la cavité $M_1 M_2$ est possible sans arrêter les oscillations du laser. En l'absence de la modulation, les oscillations s'établissent à un niveau correspondant à une certaine surtension de la cavité Pérot-Fabry. Les vibrations électriques du faisceau laser se trouvent dans le plan d'incidence (plan de la figure 1).

Lorsqu'on établit la modulation (on injecte par exemple 500 mW à 4 000 MHz modulée par un signal carré à 1000 Hz), le champ électrique hyperfréquence provoque une biréfringence du cristal modulateur. Dans un plan normal à l'axe optique, les lignes neutres du KDP sont situées à 45° du plan de polarisation de la vibration lumineuse. A la sortie du modulateur,

la lumière est polarisée elliptiquement : son amplitude parallèle au plan d'incidence a diminué. On conçoit donc que la surtension de la cavité Pérot-Fabry pour la lumière polarisée dans le plan d'incidence a également diminué.

Pour détecter cette modulation d'amplitude, nous utilisons une photodiode en germanium ([4]) fabriquée au C. N. E. T. La photodiode, polarisée en inverse, est montée dans un circuit coaxial suivi d'un tube préamplificateur à ondes progressives, lui-même suivi d'un mélangeur hyperfréquence et d'un amplificateur à fréquence intermédiaire de 30 MHz.

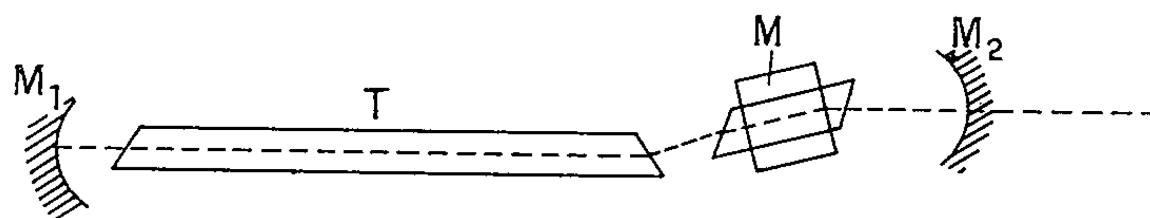


Fig. 1.

Lorsque certaines relations de phase sont satisfaites, la modulation est maximale. Il faut, en effet,

$$(1)\quad \begin{cases} M_1M = m\dfrac{\Lambda}{2} & (m,\ n \text{ étant des nombres entiers}), \\ MM_2 = n\,\dfrac{\Lambda}{2} & (\Lambda, \text{ longueur d'onde de modulation}). \end{cases}$$

Ce qui peut s'écrire encore

$$(2)\quad \begin{cases} L = M_1M_2 = (m+n)\,\dfrac{\Lambda}{2} = p\,\dfrac{\Lambda}{2} & (p \text{ étant un nombre entier}), \\ F = \dfrac{c}{\Lambda} = p\,\dfrac{c}{2L} & (c, \text{ vitesse de la lumière}). \end{cases}$$

La fréquence de modulation F doit être un multiple entier de la différence de fréquence qui sépare deux résonances successives de la cavité Pérot-Fabry, ce qui veut dire qu'il faut que la cavité Pérot-Fabry résonne pour la fréquence porteuse f et les différentes bandes latérales $f \pm qF$, q étant un nombre entier. Les relations (1) expriment que la phase du champ électrique de modulation est la même lors du trajet aller et du trajet retour de l'onde lumineuse se réfléchissant entre les miroirs M_1 et M_2.

Comparée à la modulation d'amplitude externe, la modulation interne apporte un gain supérieur à 20 dB, toutes conditions identiques par ailleurs — en particulier, dans les mesures, la puissance de modulation à 4 000 MHz reste la même dans les deux cas, ainsi que la puissance lumineuse tombant sur la photodiode.

Par exemple avec

$$P_{4000\,\text{MHz}} = 500\ \text{mW},$$
$$P_{6328\,\text{Å}} = 800\ \mu\text{W},$$

les rapports signal/bruit sont

$$\left(\frac{S}{N}\right)_{\text{modulation externe}} = 30\ \text{dB},$$
$$\left(\frac{S}{N}\right)_{\text{modulation interne}} = 50\ \text{dB},$$

S/N étant mesuré pour une largeur de bande de 1 MHz.

Nous avons également vérifié les relations (1) : il suffit de déplacer M à l'intérieur de $M_1 M_2$ et mesurer le signal hyperfréquence S à la sortie

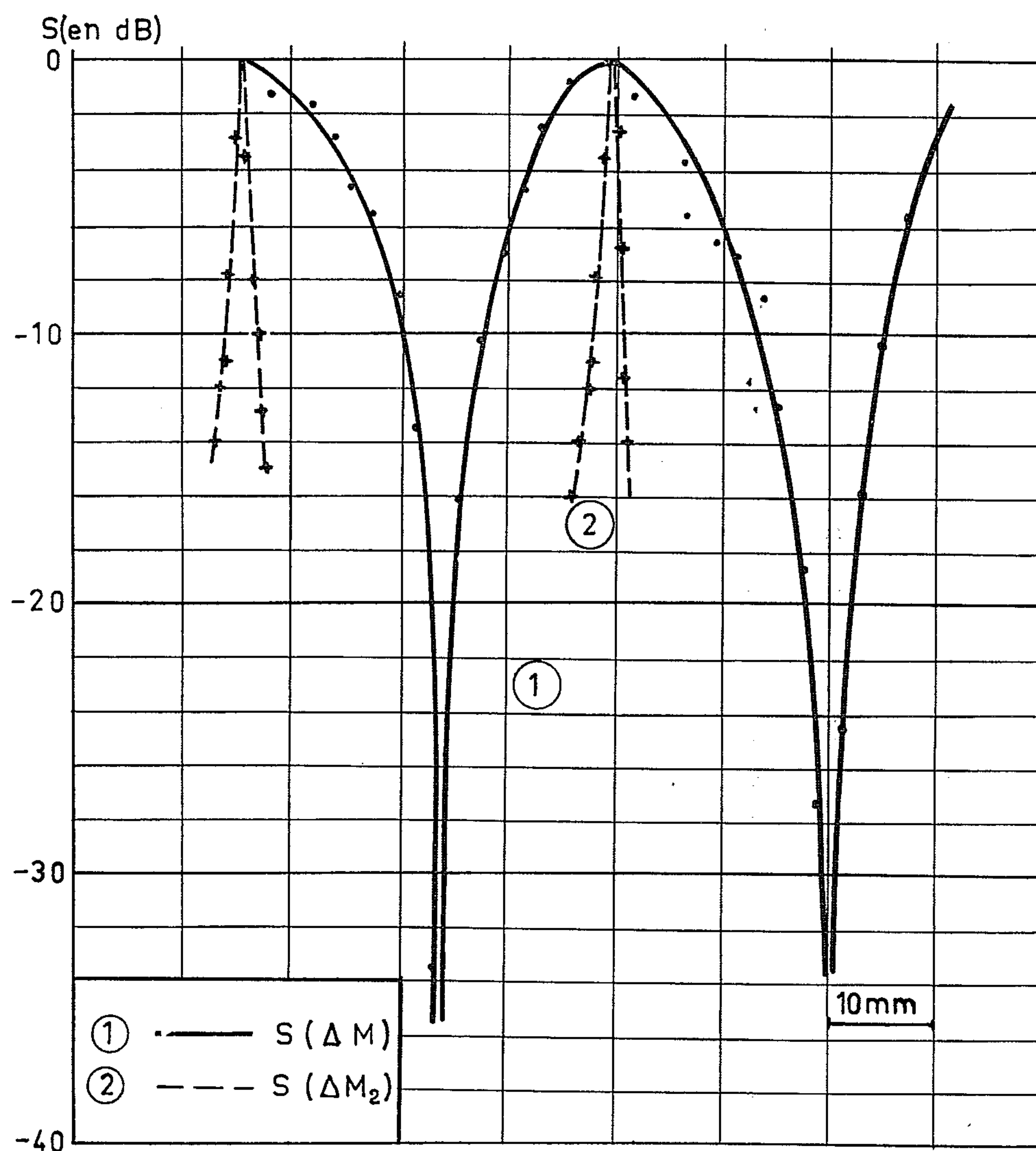


Fig. 2.

de la photodiode. La puissance et la fréquence de modulation restent fixes. Pour maintenir la puissance lumineuse constante à la sortie de M_2, on règle le courant d'excitation du tube à décharge pour compenser les légères pertes dues aux défauts d'alignement quand on déplace la cellule de modulation.

On voit d'après la figure 2 que les conditions (1) ne sont pas très critiques :

$$M_1M = (m \pm \varepsilon)\frac{\Lambda}{2},$$

$$MM_2 = (n \mp \varepsilon)\frac{\Lambda}{2}.$$

On trouve que pour un affaiblissement de 3 dB, ε atteint la valeur de 0,25.

Par contre, la relation (2) est plus critique : nous l'avons vérifiée en déplaçant M_2 et mesurons S en fonction de ΔM_2 (*fig.* 2). Pour un affaiblissement de 3 dB, on trouve $\Delta M_2 = 1$ mm, ce qui correspond à une variation relative de la fréquence de modulation de l'ordre de

$$\frac{\Delta F}{F} = \frac{\Delta M_2}{\Lambda} = \frac{1}{72} \simeq 1\,\%.$$

Les expériences ci-dessus montrent que la lumière sortant de M_2 est modulée en amplitude : en effet, la détection est effectuée sans placer un analyseur devant le récepteur. Cependant, dans certaines conditions, on a mis en évidence une modulation de polarisation (en plaçant un prisme de Glazebrook devant le détecteur) ou une modulation de phase (en plaçant devant le détecteur un système optique dispersif, tel qu'un interféromètre de Michelson ou de Pérot-Fabry).

Une étude théorique est en cours pour expliquer ces phénomènes en s'appuyant sur la théorie des oscillations dans le laser de Lamb (5) et sur celle des oscillateurs radioélectriques en régime non linéaire.

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une Convention de Recherches de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique (Commission Électronique quantique et Plasma).

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) I. P. Kaminow, *Phys. Rev. Lett.*, 6, 1961, p. 528; R. H. Blumenthal, *Proc. I. R. E.*, 50, 1962, p. 452; C. J. Peters, *Proc. I. E. E. E.*, 51, 1963, p. 147.

(2) F. J. Mc Clung et R. W. Hellwarth, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 828.

(3) K. Gürs et R. Müller, *Phys. Lett. Neth.*, 5, 1963, p. 179; G. Grau et D. Rosenberger, *Phys. Lett. Neth.*, 6, 1963, p. 129; M. di Domenico, *J. Appl. Phys.*, 35, 1964, p. 2870.

(4) R. P. Riesz, *Rev. Sc. Inst.*, 33, 1962, p. 994; Étude C. N. E. T. (non publiée).

(5) W. E. Lamb, *Phys. Rev.*, 134 A, 1964, p. 1429.

(*Centre National d'Études des Télécommunications,*
Département P. D. T.,
3, *avenue de la République, Issy-les-Moulineaux, Seine.*)

LUMINESCENCE. — *Étude détaillée de la forme de spectres d'émission de certains complexes manganèse-amines, luminescents au brome.* Note (*) de M. **Hugues Payen de la Garanderie** [1], présentée par M. Jean Lecomte.

Les complexes à luminescence verte, formés par le bromure de manganèse avec le bromhydrate de pyridine et le bromhydrate de pipéridine, ont des spectres d'émission dont la forme est en très bon accord avec la théorie, déduite du diagramme des courbes de configuration.

Le bromure de manganèse donne avec les bromhydrates d'amine, des complexes luminescents. Dans la proportion d'une molécule de bromure de manganèse pour deux molécules d'amine, lorsque l'azote de l'amine fait partie d'un cycle, les complexes donnent une luminescence verte. Notre étude a porté sur les spectres d'émission des complexes verts obtenus avec la pyridine et la pipéridine. Les complexes comprenant une molécule d'amine pour une molécule de bromure de manganèse correspondent à une luminescence rose. Les spectres d'émission de ces corps ont été obtenus, mais la précision des mesures n'est pas suffisante pour tenter une étude analytique. Nous avons étudié antérieurement [2] les complexes homologues, où le chlore remplace le brome : pour le complexe rose au chlore et à la pyridine [3] le spectre d'émission correspond à l'approximation gaussienne. Par contre, pour le complexe vert à la pyridine et au chlore, l'approximation gaussienne ne rend pas compte de l'allure du spectre. Une théorie plus rigoureuse donne néanmoins un accord satisfaisant. Il est encore meilleur pour les deux complexes verts au brome, que nous avons étudiés.

Le calcul théorique des spectres d'émission [4], dans le modèle des courbes de configuration, donne l'expression suivante de l'intensité énergétique par intervalle unité de longueur d'onde I_λ émise

$$I_\lambda = \frac{G_0}{\lambda^6} e^{-\beta (r-r_0)^2} \qquad (1)$$

λ la longueur d'onde; β un coefficient qui ne dépend que de la température et de la nature du corps; r, la coordonnée de configuration d'un centre luminogène (ici l'ion Mn^{++}) et r_0, une constante.

Dans ce modèle, r se relie à λ par l'égalité

$$ch\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right) = -k_f r_0 (r - r_0) + \frac{1}{2} (k_e - k_f)(r - r_0)^2, \qquad (2)$$

c, la vitesse de la lumière dans le vide; h, la constante de Plank; k_e et k_f, constantes de Hooke des centres luminogènes dans l'état excité et dans l'état fondamental.

Rappelons que, lorsque r_0 est grand, $(1/\lambda) - (1/\lambda_0)$ est sensiblement proportionnel à $r - r_0$; on est dans le cas de l'approximation gaussienne,

souvent valable. Pour les deux bromures étudiés, l'approximation gaussienne ne convient pas; r_0 doit être considéré comme petit. La forme des spectres peut s'expliquer néanmoins par les équations (1) et (2).

Considérons la fonction G (1/λ)

$$G\left(\frac{1}{\lambda}\right) = I_\lambda \lambda^6 = G_0\, e^{-\beta(r-r_0)^2}.$$

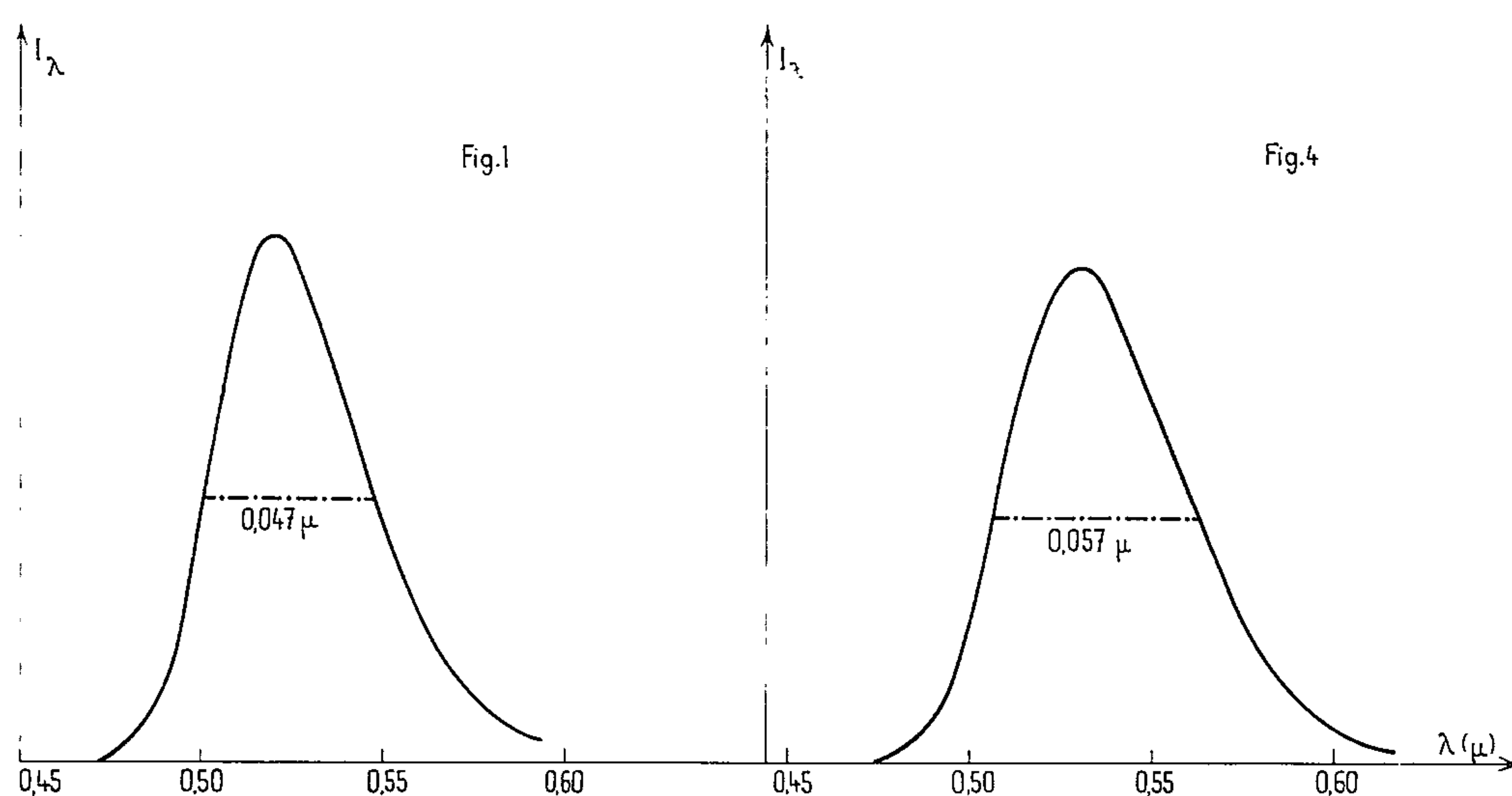


Fig. 1. — $MnBr_2$, $2(C_5H_5N, BrH)$. Fig. 4. — $MnBr_2$, $2(C_5H_{10}NH, BrH)$.

Spectre à la température ordinaire;
intensité spectrale I_λ en fonction de la longueur d'onde λ.

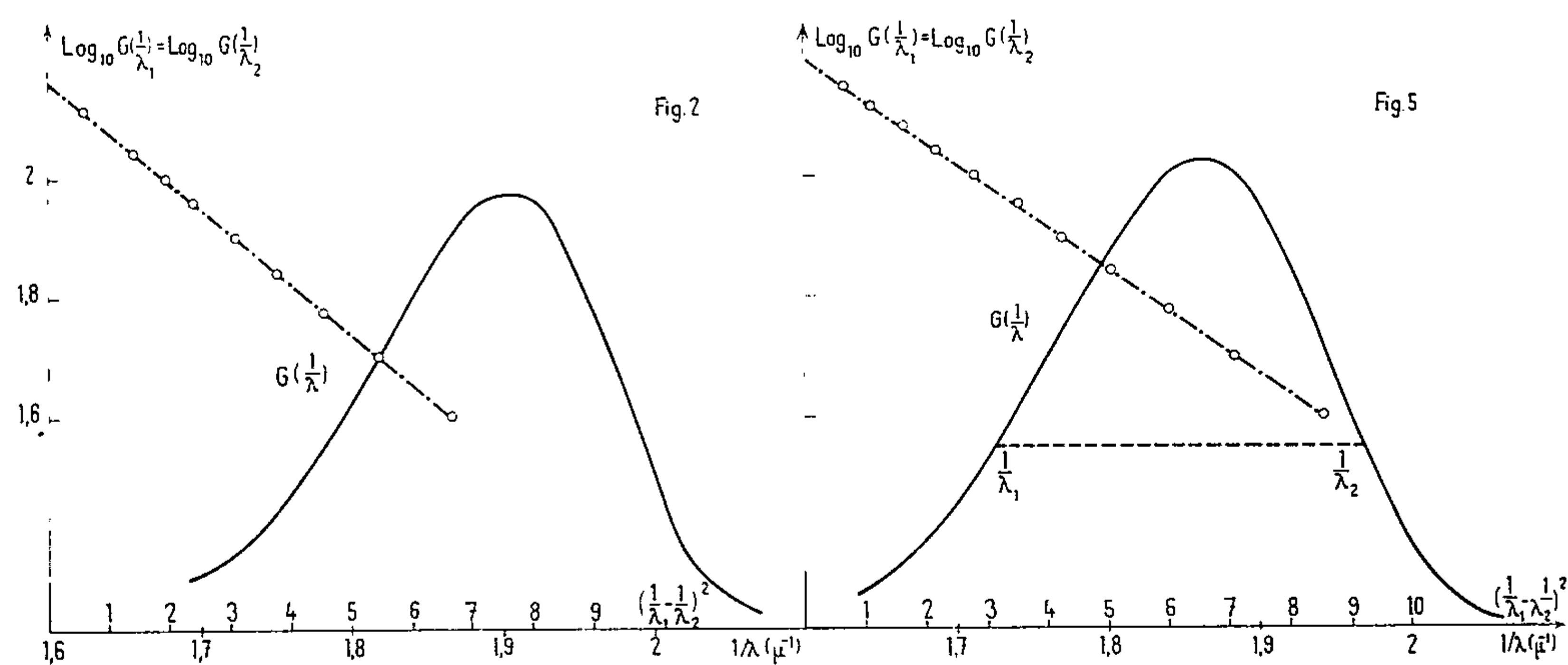


Fig. 2. — $MnBr_2$, $2(C_5H_5N, BrH)$. Fig. 5. — $MnBr_2$, $2(C_5H_{10}NH, BrH)$.

Courbe en trait plein : en abscisse, 1/λ;
en ordonnée, $G(1/\lambda) = \lambda^6 I_\lambda$.

Courbe en pointillé : en abscisse, $[(1/\lambda_1) - (1/\lambda_2)]^2$;
en ordonnée, $\mathrm{Log}_{10} G(1/\lambda_1) = \mathrm{Log}_{10} G(1/\lambda_2)$.

Si les relations (1) et (2) sont vraies, en prenant deux valeurs $1/\lambda_1$ et $1/\lambda_2$ telles que $G(1/\lambda_1) = G(1/\lambda_2)$, on doit avoir

$$G\left(\frac{1}{\lambda_1}\right) = G\left(\frac{1}{\lambda_2}\right) = G_0\, e^{-\alpha\left(\frac{1}{\lambda_1}-\frac{1}{\lambda_2}\right)^2}, \tag{3}$$

avec

$$\alpha = \frac{c^2 h^2}{4 k_f^2 r_0^2}\beta;$$

d'autre part, on a aussi

$$hc\left(\frac{1}{\lambda_1}+\frac{1}{\lambda_2}\right) - 2\frac{hc}{\lambda_0} = \mathrm{A\,Log}\frac{G\left(\frac{1}{\lambda_1}\right)}{G_0} = \mathrm{A\,Log}\frac{G\left(\frac{1}{\lambda_2}\right)}{G_0},$$

A étant une constante non nulle.

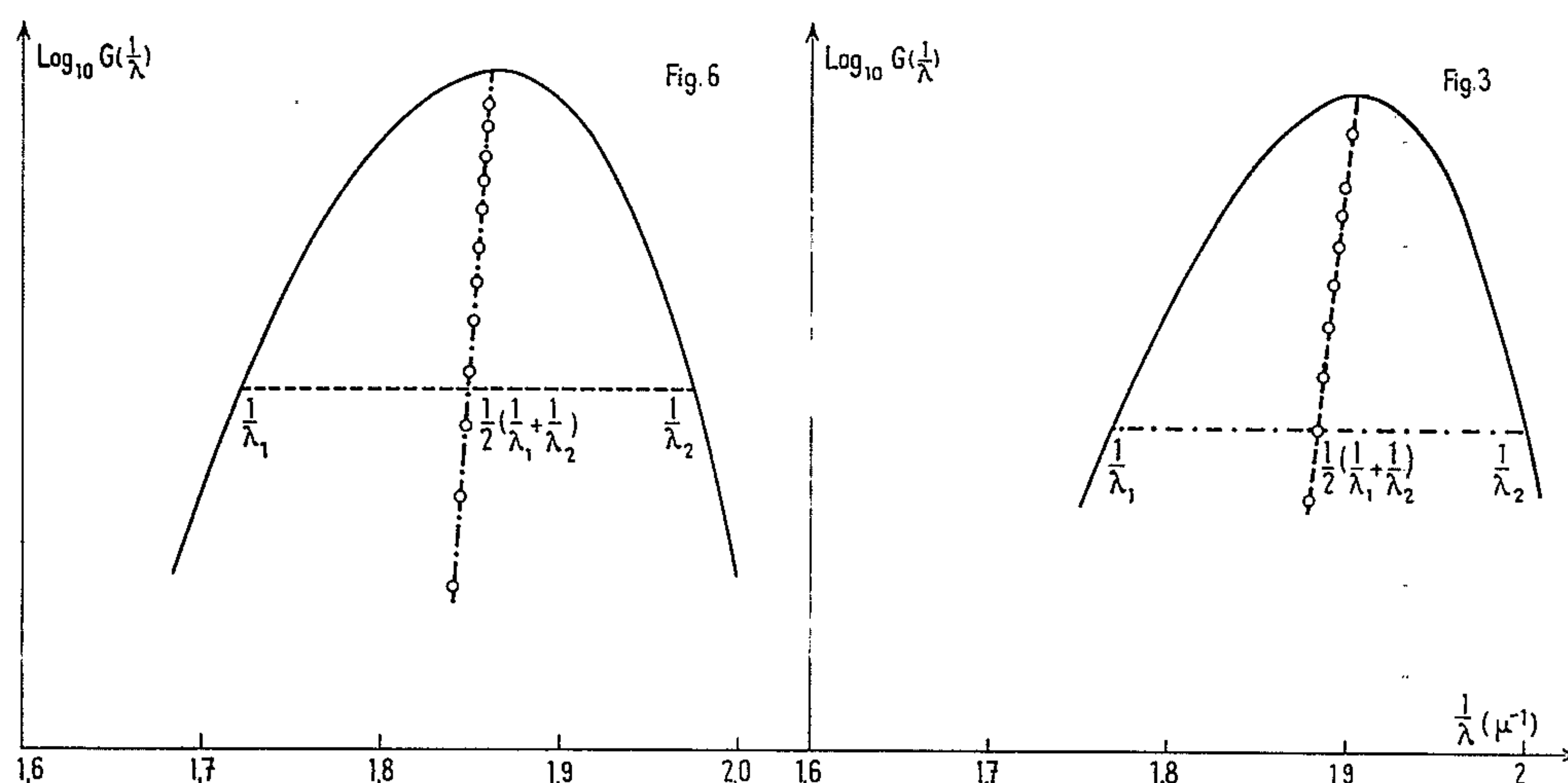


Fig. 3. — $MnBr_2$, $2(C_5H_5N, BrH)$. Fig. 6. — $MnBr_2$, $2(C_5H_{10}NH, BrH)$.

Courbe en trait plein : en abscisse, $1/\lambda$; en ordonnée, $\mathrm{Log}_{10}(1/\lambda)$.

Courbe en pointillé : lieu des points d'abscisse, $(1/2)\,[(1/\lambda_1) + (1/\lambda_2)]$.

Donc $\mathrm{Log}(1/\lambda_1) = \mathrm{Log}(1/\lambda_2)$ est une fonction linéaire de $[(1/\lambda_1) - (1/\lambda_2)]^2$; par ailleurs, en considérant la courbe représentant $\mathrm{Log}\,G(1/\lambda)$, le lieu des points d'abscisse $(1/2)\,[(1/\lambda_1) + (1/\lambda_2)]$ doit être une droite.

Ces deux propriétés se vérifient très bien sur les complexes verts au brome à la pyridine et à la pipéridine. Nous donnons (*fig.* 1) le spectre d'émission du complexe à la pyridine, (*fig.* 2) la fonction $G(1/\lambda)$ correspondante et la droite représentant $\mathrm{Log}G(1/\lambda_1) = \mathrm{Log}G(1/\lambda_2)$ en fonction de $[(1/\lambda_1) - (1/\lambda_2)]^2$; sur la figure 3, nous avons tracé la courbe représentant $\mathrm{Log}\,G(1/\lambda)$ avec les points d'abscisse $(1/2)\,[(1/\lambda_1) + (1/\lambda_2)]$; on constate qu'ils s'alignent sur une droite de pente non infinie.

Sur les figures 4, 5 et 6, nous donnons les mêmes courbes relatives au complexe au brome et à la pipéridine.

L'accord entre la théorie et l'expérience est donc ici particulièrement bon, mais moins satisfaisant pour les complexes au chlore correspondants; $\mathrm{Log}\,G(1/\lambda_1) = \mathrm{Log}\,G(1/\lambda_2)$ est bien en fonction linéaire de $[(1/\lambda_1) - (1/\lambda_2)]^2$, mais les points d'abscisse $(1/2)[(1/\lambda_1) + (1/\lambda_2)]$ ne s'alignent pas.

L'explication pourrait être celle-ci : La théorie, fondée sur le diagramme des courbes de configuration, admet le principe de Franck et Condon, c'est-à-dire que l'émission lumineuse se produirait sans modification de la position des ions. Il est naturel qu'elle soit plus valable dans le cas du brome dont l'atome est plus lourd que dans celui du chlore.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) Collaborateurs techniques : MM. Porte, Pannel, Douau.

(2) H. Payen de la Garanderie, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2739.

(3) H. Payen de la Garanderie, *Thèse*, Paris, 1963; *Ann. Phys.*, Sept.-Oct. 1964, nos 9-10.

(4) D. Curie, *Luminescence cristalline*, Dunod, Paris, 1960.

(*Laboratoire de Luminescence,*
12, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Spectres d'absorption et de dispersion des ultrasons obtenus dans une expérience de résonance paramagnétique acoustique.* Note (*) de MM. **Robert Guermeur**, **Jacques Joffrin**, **Alain Levelut** et **Jean Penné**, présentée par M. Jean Laval.

Nous avons mesuré, en fonction du champ magnétique, les variations de la vitesse de phase et de l'absorption d'une onde ultrasonore de fréquence 9 375 MHz se propageant dans un cristal de périclase (MgO) contenant des ions Ni^{++} et Fe^{++}.

Dans une récente Communication ([1]), nous avions indiqué un moyen de mesurer la variation de la vitesse de phase v_φ d'une onde ultrasonore qui se propage dans un cristal contenant des impuretés paramagnétiques lorsque ces impuretés entrent en résonance avec elle. Nous présentons dans cette Note les résultats d'expériences faites sur un cristal de périclase (MgO) contenant des impuretés Ni^{++} et Fe^{++}.

Les expériences ont été faites à 4°K à l'aide d'ondes acoustiques longitudinales de fréquence 9 375 MHz se propageant suivant un axe de symétrie d'ordre 4 dans un cristal de périclase contenant 0,1 % de Ni^{++} (concentration nominale) et de faibles traces de Fe^{++}. Le flux d'énergie ultrasonore qui pénètre dans le cristal est de l'ordre de 10^{-3} W/cm². Des expériences utilisant des flux supérieurs montrent que des effets non linéaires interviennent. Ces résultats feront l'objet d'une Communication ultérieure.

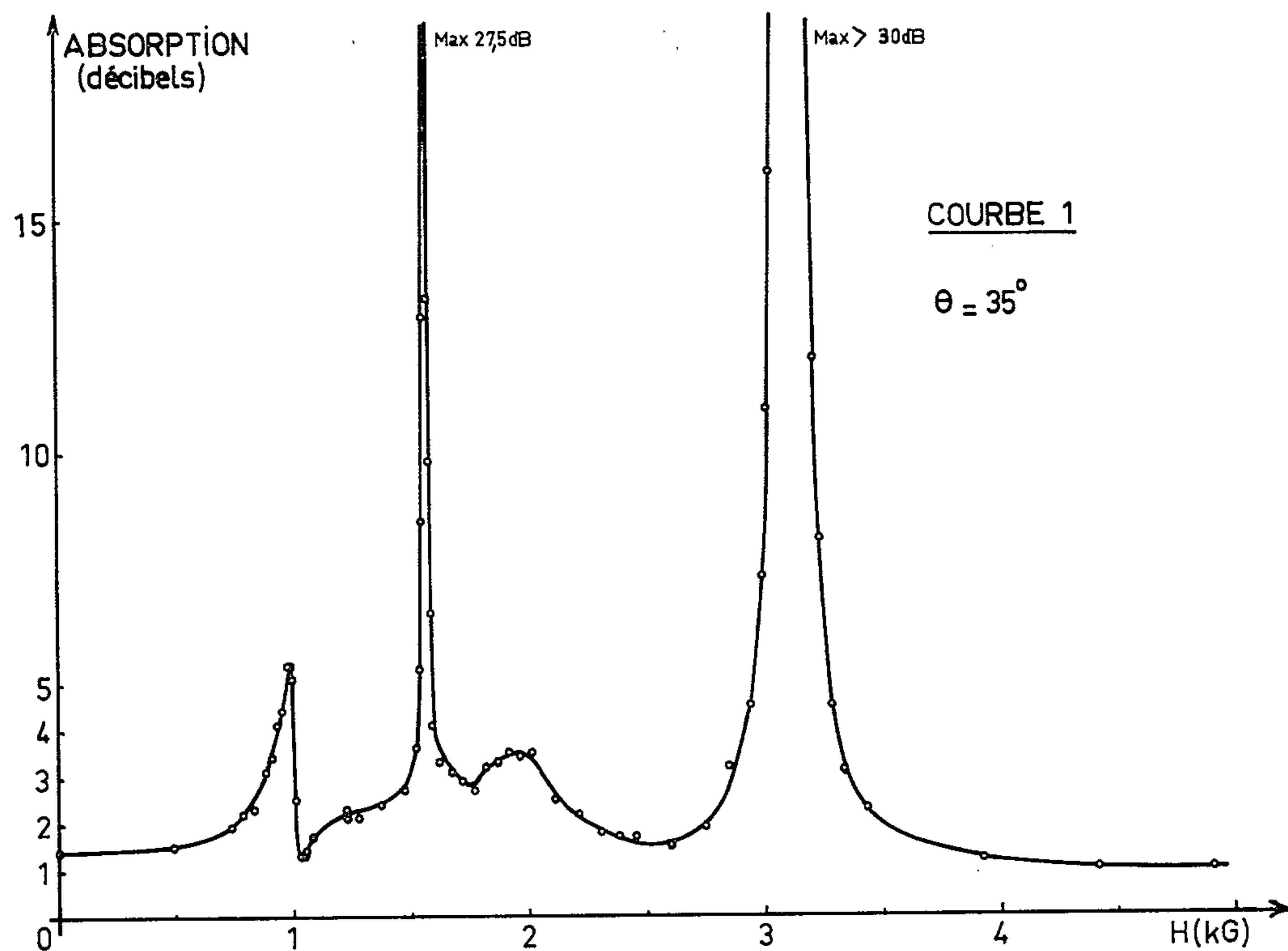
On sait que l'intensité du couplage des ultrasons avec les spins électroniques dépend de l'angle θ entre leur vecteur d'onde et le champ magnétique appliqué. Nous avons noté, pour différentes valeurs de θ les variations de l'absorption et de la vitesse de phase de l'onde ultrasonore en fonction du champ magnétique. Les courbes 1 et 2 correspondent à $\theta = 35°$. Les caractéristiques des raies d'absorption et de dispersion visibles sur les deux courbes sont rassemblées dans le tableau suivant :

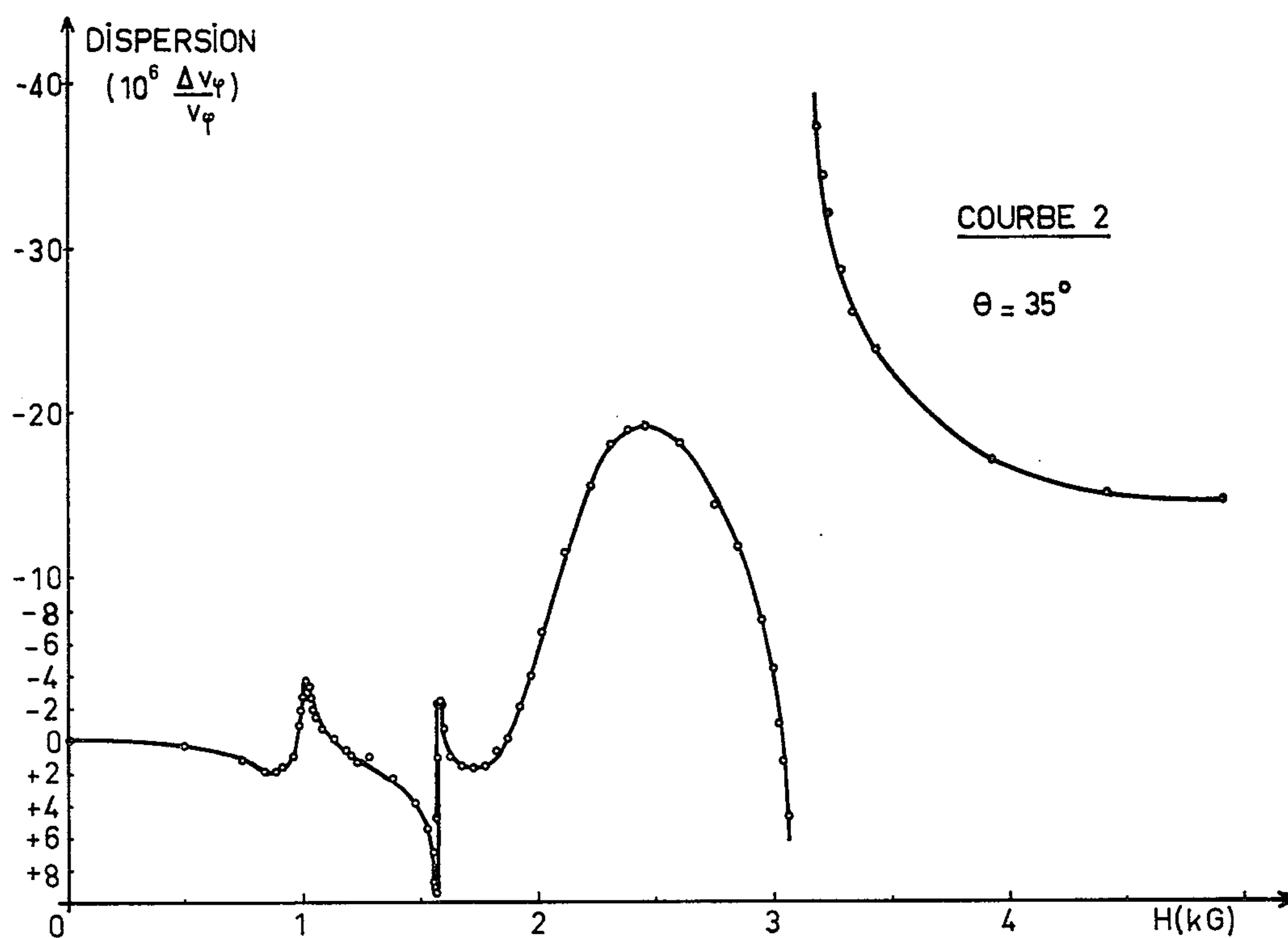
Nature de la raie.	Position (gauss).	$10^6\left[\left(\frac{\Delta v_\varphi}{v_0}\right)_{max} - \left(\frac{\Delta v_\varphi}{v_0}\right)_{min}\right]$.	$H_{max} - H_{min}$ (gauss) (courbe 2).
Fe^{++} $\Delta M = 2$........	980	6	20
Ni^{++} $\Delta M = 2$........	1 550	12	110
Fe^{++} $\Delta M = 1$........	1 860	∼20-25	∼1000
Ni^{++} $\Delta M = 1$........	3 100	?	125 (*)

(*) Déterminé à θ petit.

La raie $\Delta M = 1$ de Fe^{++} est très large et se superpose à la raie $\Delta M = 2$ de Ni^{++} et peut-être même à la raie $\Delta M = 2$ de Fe^{++} comme on peut le voir sur la courbe 2. Cette grande largeur avait déjà été remarquée par d'autres méthodes [(2), (3)].

L'absorption correspondant à la raie $\Delta M = 1$ de Ni^{++} étant très grande à cet angle $\theta = 35°$, l'écho disparaît et la méthode devient inutilisable;





nous ne pouvons donc connaître la variation de vitesse de phase au voisinage du centre de la raie. Il est toutefois possible d'obtenir sans ambiguïté la position relative des différents arcs de courbe car, pour des angles θ petits, la courbe de dispersion ne présente plus de discontinuité et l'indétermination est facilement levée.

La sensibilité de la méthode dépend de la puissance ultrasonore; lorsque la puissance de l'écho ultrasonore est 10 dB au-dessus de la puissance moyenne du bruit de fond, nous pouvons déceler des variations relatives de v_φ de 2.10^{-7} pour un trajet de 2 cm.

La dissymétrie des courbes de dispersion ainsi que l'anomalie de la courbe d'absorption dans le cas de Fe^{++} ne sont pas encore interprétées.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) R. Guermeur, J. Joffrin, A. Levelut et J. Penné, *Phys. Lett.*, 13, 1964, p. 107.

(2) N. S. Shiren, *Phys. Rev. Lett.*, 6, 1961, p. 168.

(3) W. Low et M. Weger, *Phys. Rev.*, 118, 1960, p. 113.

(*Laboratoire de Physique théorique, Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude des silicogermaniures de manganèse cristallisant dans la structure* D 8_8. Note (*) de M. **Kieu Van Con**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Plusieurs composés semi-conducteurs sont connus dans la structure B 8_1 de la nickeline NiAs, mais les composés cristallisant dans la structure B 8_2 de Ni_2In sont tous métalliques. La structure D 8_8 dérive de la précédente, mais quelques anomalies de résistivité en fonction de la température y ont été signalées. Neshpor et coll. [1] ont notamment trouvé un maximum de résistivité pour le composé Mn_5Si_3. Nous avons vérifié ce résultat, puis étudié le germaniure homologue, dont le ferromagnétisme était connu, et découvert l'existence de solutions solides de formule $Mn_5(Si_{1-x}Ge_x)_3$. Nous en donnons les propriétés et discutons les schémas de liaisons proposés par Kanematsu [2] et Lecocq et coll. [3].

Les échantillons ont été préparés par fusion dans des tubes de quartz scellés, suivie d'un traitement de fusion de zone pour les rendre homogènes et compacts. Les compositions $x = 0$, 0,2, 0,3, 0,4 et 1 ont été obtenues dans une phase unique de structure D 8_8. On observe deux phases pour $x = 0,4$. Les paramètres varient comme suit :

	$x = 0$.	$x = 0,2$.	$x = 0,3$.	$x = 1$.
a..................	6,91	6,94	6,97	7,17
c..................	4,81	4,85	4,87	5,04

Les courbes de résistivité en fonction de la température sont données par la figure 1. Elles sont régulières pour Mn_5Si_3 et Mn_5Ge_3 et présentent aux températures élevées une décroissance très approximativement exponentielle. Celles des solutions solides accusent des fluctuations que nous attribuons au défaut d'homogénéité de ces lingots, dont la préparation est plus délicate (la valeur absolue de la résistivité est de l'ordre de $10^{-3}\,\Omega$-cm). La constante de Hall de Mn_5Si_3 est égale à $1,4.10^{-3}\,cm^3/Cb$. Celles de Mn_5Ge_3 et des solutions solides se situent entre 1 et $2.10^{-3}\,cm^3/Cb$, aux températures suffisamment au-dessus de la température de Curie pour que l'effet extraordinaire soit négligeable. La mobilité serait ainsi de l'ordre de $1\,cm^2/V.s$, ce qui ne permet pas de conclusions nettes sur le mécanisme de semi-conductibilité. Toutes les constantes électroniques sont d'ailleurs très sensibles aux conditions de préparation. On peut malgré tout conclure que les propriétés électriques de ces composés sont semblables et que le remplacement de l'atome Si par l'atome Ge n'a pas changé leur structure électronique.

Les courbes représentant l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température sont données par la figure 2. Mn_5Si_3 est probablement antiferromagnétique avec un point de Néel situé aux très

basses températures car le paramètre θ de la loi de Curie-Weiss est de l'ordre de — 50°K. Les solutions solides sont ferromagnétiques comme Mn_5Ge_3. Les valeurs de θ et les moments paramagnétiques moyens (n_{eff}) par atome de manganèse sont indiqués ci-dessous. Ces derniers sont sensiblement

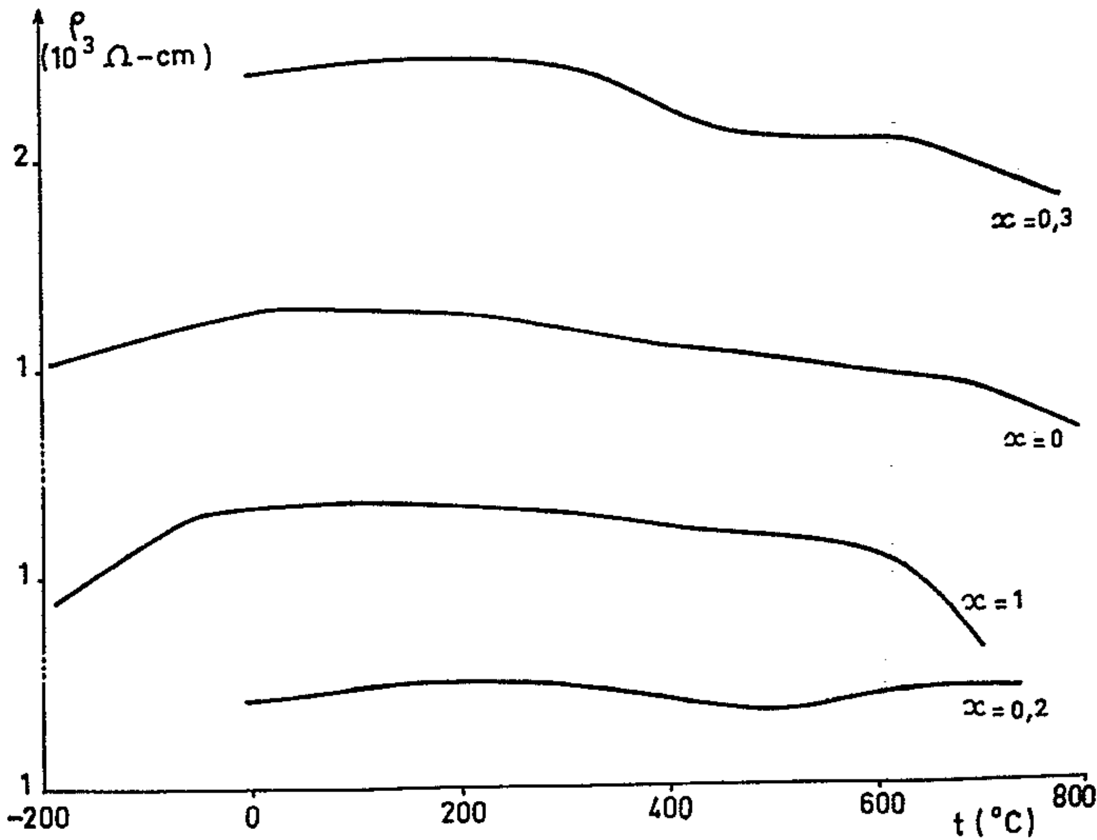


Fig. 1.

constants et en concordance avec les valeurs trouvées par Fontaine et Pauthenet [4] (3,24) et Kanematsu [2] (3,3 μ_B) sur Mn_5Ge_3.

	$x = 0.$	$x = 0,2.$	$x = 0,3.$	$x = 1.$
θ (°K)	—50	160	290	300
$n_{eff}(\mu_B)$	4	3,5	3,2	3,5

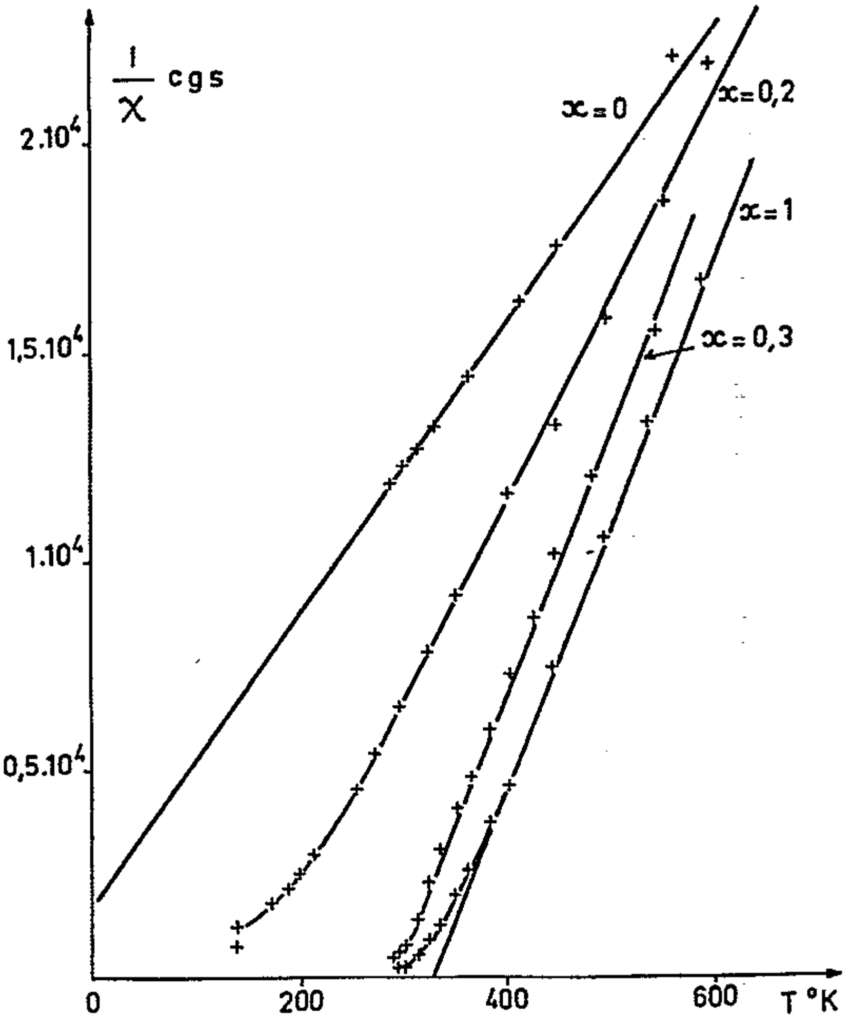


Fig. 2.

La construction d'un schéma de liaison fait intervenir deux sous-réseaux. Les atomes Mn_I en position 4 (*d*) forment entre eux une chaîne rectiligne de liaisons métalliques [3] et constituent le sous-réseau A; ceci justifie la conductibilité métallique de ces composés aux basses températures. Toutefois Shinjo et coll. [5] ont étudié l'effet Mössbauer de Fe_5Si_3 dans la même structure et trouvé sur les atomes de fer des champs internes nettement inférieurs à celui du fer métallique. Il n'est donc pas probable que la structure électronique de Mn_I soit celle du manganèse métallique. De toutes manières, la variation de résistivité aux températures élevées s'accorde mal avec une conductibilité métallique.

Les atomes Mn_{II} et Ge en position 6 (*g*) constituent le sous-réseau B, qui fait intervenir les orbitales hybrides d^2s pour Mn et sp^2 pour Ge [2]. En étudiant la diffraction des neutrons par Mn_5Ge_3, Ciszewski [6] a trouvé 2 μ_B pour l'atome Mn_{II}, Forsyth et coll. [7] ont récemment trouvé 2,7. La configuration $3\,d^3(d^2s)\,(p)$, laissant trois électrons célibataires au niveau *d*, est donc probable.

L'étude des conditions de préparation des lingots a été effectuée par Mme Rodot.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) V. S. Neshpor et V. L. Yupko, *Poroshkovaya, Mét. Akad. Mank. Ukr. S. S. R.*, 3, 1963, p. 55-59.
(2) K. Kanematsu, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, 1962, p. 85.
(3) Y. Lecocq, M. La Rid Jani et P. Lecocq, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2344.
(4) R. Fontaine et R. Pauthenet, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 650.
(5) T. Shinjo, Y. Nakanura et M. Shikazono, *J. Phys. Soc. Japan*, 18, 1963, p. 800.
(6) R. Ciszewski, *Physica Status Solidi*, 3, 1963, p. 1999.
(7) Forsyth et P. J. Brown, *Proc. Int. Conf. Magnetism*, Nottingham, 1964.

(*Laboratoire du Magnétisme et de Physique du Solide et Laboratoire de Cristallographie, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur la condition de résonance ferromagnétique dans les métaux.* Note (*) de M. **Gilbert Munschy**, transmise par M. Louis Néel.

On précise les expressions explicites de la perméabilité isotrope équivalente et de la condition de résonance ferromagnétique, le coefficient d'échange étant supposé assez petit. On montre qu'à la résonance, il y a une onde rentrante et deux ondes réfléchies dans l'épaisseur de peau du métal.

Lorsqu'une onde électromagnétique haute fréquence de pulsation ω pénètre dans un milieu ferromagnétique saturé par un champ statique $\vec{H}_0$, l'interaction de l'onde et du milieu est régie par les équations de Maxwell et par l'équation de mouvement du vecteur aimantation $\vec{M}$, qui est la somme d'une composante statique $\vec{M}_s$, colinéaire à $\vec{H}_0$, et d'une composante *hf* $\vec{m}$. L'induction effective dans laquelle $\vec{M}$ est placé comprend, outre le champ $\vec{H}_0$, une composante *hf* $\vec{h}$, un champ de relaxation phénoménologique du type Landau ([1]) et un champ d'échange dû au couplage des porteurs de moments voisins ([2]). L'effet de ces interactions d'échange sur la résonance ferromagnétique dans les métaux a été étudié par Ament et Rado ([3]), qui calculent la perméabilité isotrope équivalente du métal moyennant deux nouvelles conditions à la limite air-métal pour exprimer que le couple d'échange total est nul. Dans le cas considéré, l'onde est normalement incidente sur un échantillon métallique limité par une surface plane, sur laquelle le champ $\vec{H}_0$ et la composante tangentielle de $\vec{h}$ se disposent à angle droit l'un de l'autre. Ament et Rado montrent que l'effet d'échange se manifeste par l'apparition de deux ondes supplémentaires dans le métal, mais plusieurs hypothèses restreignent la validité de leur résultat final, qui est l'expression de la perméabilité

$$(1) \qquad \mu_{\text{équivalent}} = \frac{\eta - \Omega^2 + i\Omega L + 2\varepsilon(1+i)}{[\eta - \Omega^2 + i\Omega L + \varepsilon(1+i)]^2} \qquad (\eta,\ \Omega^2,\ L^2,\ \Omega L,\ \varepsilon \ll 1).$$

En particulier, le champ de résonance est supposé petit devant l'aimantation à saturation du métal, ce qui n'est pas forcément en accord avec les conditions expérimentales ([4]). Les notations sont les suivantes : σ, conductivité du métal; γ, rapport gyromagnétique $ge/2mc$ (e, m, charge et masse de l'électron; c, vitesse de la lumière; g, facteur assez voisin de 2); ω, k, pulsation et constante de propagation de l'onde dans le métal; λ, facteur de relaxation; A, facteur d'échange; δ, épaisseur de peau; $\eta = H_0/4\pi M_s$; $\Omega = \omega/4\pi M_s\gamma$; $L = \lambda/M_s\gamma$; $\varepsilon^2 = A/2\pi M_s^2\delta^2$; $\delta^2 = c^2/2\pi\omega\sigma$.

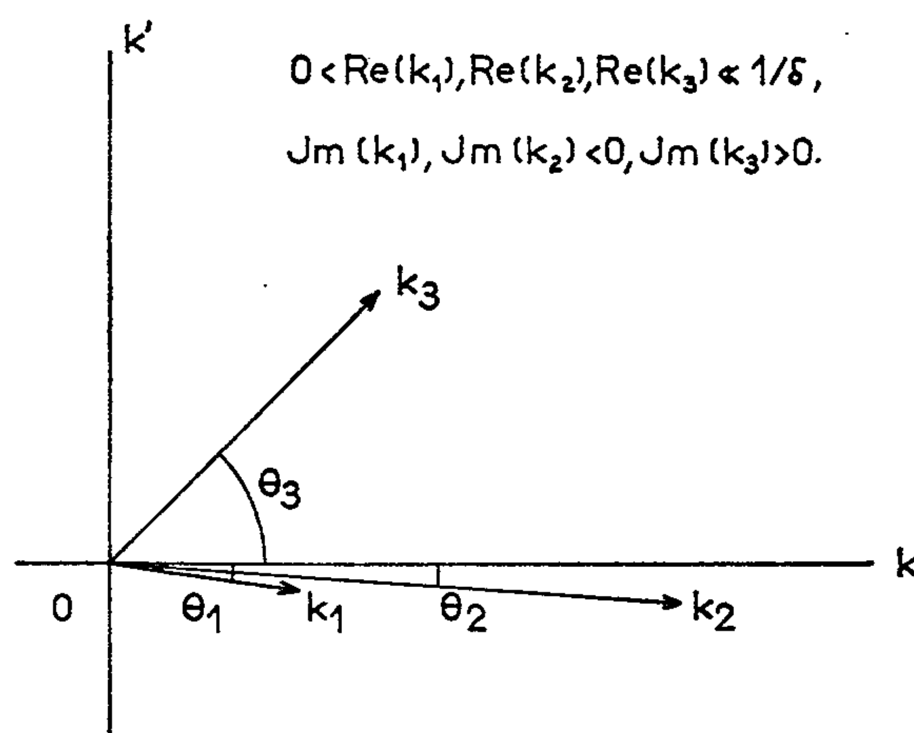
Nous avons établi une expression plus générale de la perméabilité, valable quel que soit le champ H_0 :

$$\mu_{\text{équivalent}} = \frac{c_3}{2i\varepsilon^2}\,\frac{c_2 + 2c_1^{\frac{1}{2}}c_3^{\frac{1}{2}}}{\left(d + c_1^{\frac{1}{2}}c_3^{\frac{1}{2}}\right)^2} \qquad (\varepsilon \ll 1), \tag{2}$$

$$c_1 = 1 + 2\eta + 2i\varepsilon^2, \qquad c_2 = d + 4i\varepsilon^2(1+\eta),$$

$$c_3 = 2i\varepsilon^2[(1+\eta)^2 + (i\Omega + L\eta + L)^2], \qquad d = \eta(\eta+1) + (i\Omega + L\eta)(i\Omega + L\eta + L).$$

Si η, Ω^2, L^2, $\Omega L \ll 1$, elle se réduit à l'expression d'Ament et Rado. L'absorption de l'énergie incidente par le milieu ferromagnétique est maximale au voisinage du champ de résonance, lorsque la partie réelle de la perméabilité s'annule. Les trois constantes de propagation k_1, k_2, k_3, que nous avons calculées dans ce voisinage, se disposent dans le plan complexe Okk' comme le montre la figure ci-dessous.



Ainsi, des trois ondes absorbées dans l'épaisseur de peau δ du métal, une est rentrante et deux sont réfléchies par le métal sous-jacent. Deux cas sont à distinguer :

1° Si $\varepsilon^2/\Omega L \ll \Omega^2 L^2$, le terme de relaxation est seul important dans la condition de résonance et $\mathcal{R}e(k_2)$, $\mathcal{R}e(k_3) \gg \mathcal{R}e(k_1)$, $|\theta_1| \ll 1$. En première approximation, il n'y a qu'une seule onde stationnaire dans le métal, en résonance avec le mouvement de précession du vecteur aimantation autour du champ $\vec{H}_0$. Si le coefficient L^2 est assez petit, la condition de résonance est simple ([3]) :

$$\Omega^2 = \Omega_0^2 = \eta(\eta+1) + L^2\eta(\eta+1)(4\eta+3). \tag{3}$$

2° Si $\varepsilon^2/\Omega L$ est du même ordre de grandeur que $\Omega^2 L^2$ ou même prédomine, l'effet d'échange entre en compétition avec l'effet de relaxation et $\mathcal{R}e(k_2) \gg \mathcal{R}e(k_3)$, $\mathcal{R}e(k_1)$, $|\theta_2| \ll 1$. En première approximation, il y a deux ondes dans le métal, l'une rentrante, l'autre réfléchie. Dans ce cas,

la condition de résonance s'écrit

$$\Omega^2 = \Omega_0^2 + z\varepsilon\sqrt{(1+\eta)(1+2\eta)}, \tag{4}$$

z étant la racine réelle de l'équation

$$z^3 - 4z^2 + (\alpha^2 + 4\alpha + 8)z - (2\alpha + 4) = 0$$

et α le coefficient positif :

$$\alpha = \frac{\Omega L}{\varepsilon}\sqrt{\frac{1+2\eta}{1+\eta}}.$$

La correction d'échange $z\varepsilon\sqrt{(1+\eta)(1+2\eta)}$ est une fonction croissante du quotient $\varepsilon/\Omega L$. Elle est égale à $2\varepsilon^2(1+\eta)/\Omega L$ si $\varepsilon/\Omega L \ll 1$. C'est la valeur de Kittel et Herring ([6]). Elle est égale à $0{,}7044\,\varepsilon\sqrt{(1+\eta)(1+2\eta)}$ si $\varepsilon/\Omega L \ll 1$. C'est la valeur obtenue par Ament et Rado ([3]) dans le cas particulier $\eta \ll 1$.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

([1]) L. Landau et E. Lifshitz, *Physik. Z. Sowjetunion*, 8, 1935, p. 153.
([2]) C. Herring et C. Kittel, *Phys. Rev.*, 81, 1951, p. 869.
([3]) W. S. Ament et G. T. Rado, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 1558.
([4]) G. Fischer, *Thèse de Doctorat* (3e cycle), Strasbourg, 1963.
([5]) C. Kittel, *Phys. Rev.*, 71, 1947, p. 270.
([6]) C. Kittel et C. Herring, *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 725.

(*Laboratoire Pierre-Weiss, Institut de Physique,*
3, *rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Absorption dichroïque de la calcite dans la région de Schumann.* Note (*) de MM. **John Schellman, Venkataraman Chandrasekharan, Henri Damany** et **Jacques Romand**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude, dans la région de Schumann, de cristaux minces de calcite taillés parallèlement à l'axe montre une transmission dichroïque intéressante et, entre 1650 et 1900 Å, la polarisation est totale.

Les polariseurs dichroïques présentent de nombreux avantages. Aussi avons-nous cherché s'il existait, dans la région de Schumann, un matériau transparent offrant un dichroïsme utilisable à cet effet. La calcite apparaît intéressante, car sa structure cristalline en fait un polariseur dichroïque naturel. En effet, toutes les transitions électroniques de l'ion carbonate sont réparties en deux classes distinctes sans interaction entre elles : les moments de transition sont respectivement parallèles et perpendiculaires à l'axe du groupe plan CO_3^{--}.

En outre, tous les ions CO_3^{--} de la calcite sont alignés et leurs plans perpendiculaires à l'axe optique du cristal. Il en résulte que les propriétés d'absorption du cristal dans la région de Schumann correspondent à celles de l'ion CO_3^{--} et que toutes les bandes devraient être totalement dichroïques, sauf si éventuellement elles présentaient un recouvrement. Ce résultat rejoint les conclusions de Ramachandran [1] : à partir des formules de dispersion de l'indice de réfraction, il montre que la grande biréfringence de la calcite provient d'une transmission fortement dichroïque à 1530 Å. Nous avons donc entrepris l'étude de la calcite pour l'intérêt propre de son spectre dichroïque, mais aussi pour explorer ses possibilités comme polariseur dans la région de Schumann.

Nous avons utilisé un monochromateur à réseau sous vide, la source étant une lampe à hydrogène, et étudié le spectre d'absorption de cristaux de calcite taillés parallèlement à l'axe optique; les épaisseurs de ces cristaux sont 0,05 et 0,17 mm. Nous présentons, sur la figure 1, les courbes de transmission totale en lumière incidente non polarisée. Les mesures ont été faites en prenant toutes les précautions voulues pour éviter les erreurs dues à la lumière diffusée, dont on a vérifié qu'elle représente moins de 3 % de la lumière transmise dans la région de 1730 Å.

Il est généralement admis que la calcite ne transmet que jusqu'à 2 000 Å et c'est la première fois, à notre connaissance, qu'on observe une transmission dans la calcite à des longueurs d'onde plus courtes. La transmission décroît rapidement à partir de 2 100 Å pour atteindre un minimum vers 1850 Å ($T = 6\%$ pour le cristal le plus mince), puis elle augmente, atteint un maximum de 16 % à 1730 Å pour le même échantillon et décroît enfin pour s'annuler vers 1650 Å. Diverses mesures, sur des échantillons d'origine

et d'épaisseur différentes, ont donné des résultats similaires et il semble bien établi qu'on soit en présence de propriétés du matériau massif plutôt que de propriétés de surface, bien qu'il y ait, à la surface, des pertes autres que par réflexion.

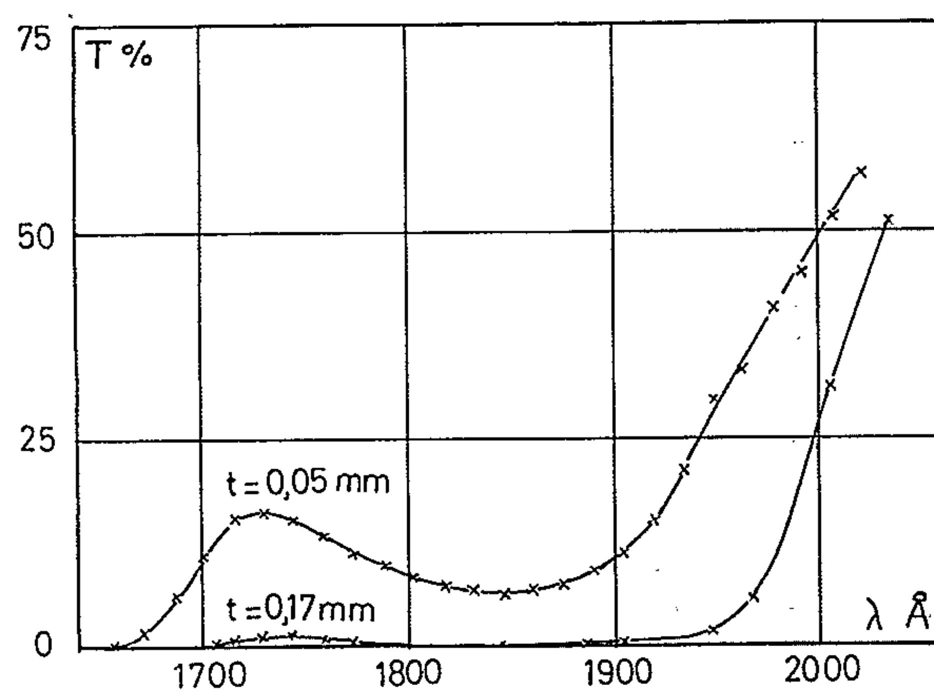


Fig. 1.

Pour obtenir la transmission dichroïque, il serait souhaitable d'utiliser de la lumière totalement polarisée; mais, afin de diminuer l'absorption du polariseur à pile de glaces en fluorine, décrit par ailleurs ([2]), nous nous sommes limités à 4 lames au lieu de 8 : le degré de polarisation obtenu

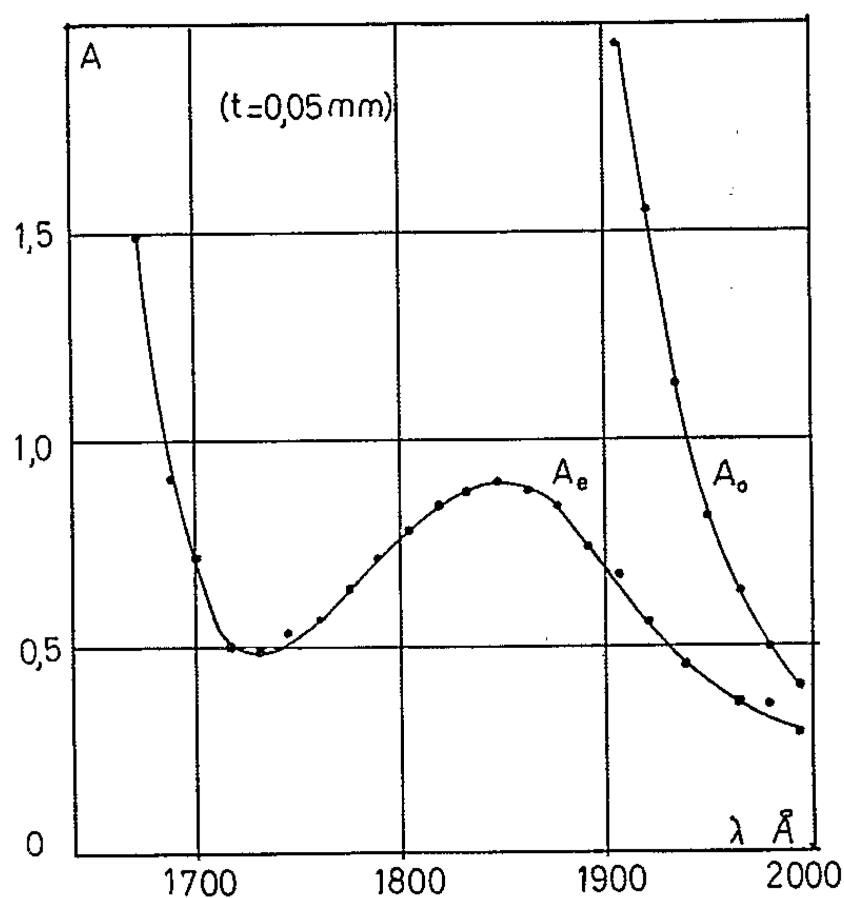


Fig. 2.

dans ces conditions n'est que de 75 % environ et seule est possible une évaluation qualitative du degré de polarisation de la lumière transmise par la calcite. On a ainsi trouvé que, pour $\lambda < 2000$ Å, cette lumière est polarisée avec le vecteur électrique parallèle à l'axe optique, c'est-à-dire

que le cristal se montre plus transparent pour le rayon extraordinaire, résultat que laissait prévoir la biréfringence négative de la calcite.

Pour évaluer quantitativement le degré de polarisation, nous avons étudié la transmission de deux cristaux de calcite en série avec axes optiques soit parallèles, soit croisés. Le rapport des intensités observées pour ces deux montages s'écrit

$$C = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = \frac{r^2+1}{2r},$$

où $r = I_e/I_o$, I_e et I_o étant les intensités lumineuses transmises, lorsque le vecteur électrique est respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe optique (les indices o et e désignent respectivement les rayons ordinaire et extraordinaire). Nous avons trouvé ainsi que le degré de polarisation augmente quand λ diminue : en dessous de 1900 Å, la polarisation est totale avec vecteur électrique parallèle à l'axe optique. A partir de r et de la transmission totale $T = I/I_i = (I_o + I_e)/I_i$, où I_i est l'intensité incidente, nous avons calculé les densités optiques apparentes pour les rayons ordinaire et extraordinaire $A_o = \log I_i/2\,I_o$ et $A_e = \log I_i/2\,I_e$ que nous avons représentées sur la figure 2. Aucune correction n'a été faite pour les pertes par réflexion ni les autres pertes de surface, non qu'elles soient négligeables, mais parce qu'elles ne modifient pas sensiblement l'allure des courbes, en particulier la position des extrémums. Nous nous proposons d'ailleurs de les mesurer expérimentalement dans des expériences ultérieures.

Pour le rayon ordinaire, la densité optique croît rapidement de 2 000 à 1900 Å et, en dessous de 1900 Å, elle devient trop grande pour se laisser mesurer; nous espérons néanmoins pouvoir préciser ce qui se passe dans cette région de forte absorption par des mesures de transmission sur des cristaux taillés de telle sorte que l'angle θ, entre le faisceau incident et l'axe optique, soit inférieur à 90° : en première approximation, le coefficient d'absorption devient $K_e + (K_o - K_e)\cos^2\theta$ et l'on peut ainsi évaluer K_o. Par contre, la densité optique pour le rayon extraordinaire présente un maximum à 1860 Å et, après un minimum à 1730 Å, croît rapidement aux plus courtes longueurs d'onde.

A quel processus pouvons-nous attribuer la bande d'absorption à 1850 Å? Du point de vue moléculaire, cette bande est très faible. S'il s'agit alors d'une bande due à une impureté, celle-ci apparaît comme très uniformément répartie dans tous les échantillons que nous avions étudiés; s'il s'agit, au contraire, d'une transition interdite, elle devrait être attribuée à la perturbation des états électroniques de CO_3^{--} par les vibrations du réseau cristallin : une telle hypothèse pourrait être confirmée par des mesures à basse température.

Quelle que soit la réponse à cette question, les propriétés d'absorption que nous avons observées semblent pouvoir faire de la calcite un polariseur

intéressant pour l'ultraviolet, le problème de son application est surtout d'ordre technique puisqu'il s'agit d'obtenir des lames suffisamment minces, soit par croissance contrôlée d'un cristal, soit par taille mécanique. Nous pouvons déjà dire que, sous une épaisseur de 0,05 mm, la calcite constitue, dans une région évidemment limitée du spectre (1690 à 1900 Å environ), un meilleur polariseur que la pile de glaces en fluorine; elle pourrait, en outre, servir de filtre.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) G. N. Ramachandran, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, A, 26, 1947, p. 77.

(2) J. Schellman, V. Chandrasekharan et H. Damany, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4560.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Sur l'efficacité des chambres à étincelles.*
Note (*) de MM. **Bernard Marquie, Jacques Maurel** et **Daniel Blanc**, présentée par M. Francis Perrin.

On modifie les expressions de l'efficacité données par Bacon et Nash ([2]). A l'aide d'une chambre à étincelles détectant le rayonnement cosmique, on a vérifié que les formules proposées rendent bien compte des courbes liant l'efficacité au retard du déclenchement de l'impulsion de haute tension.

Dans une chambre à étincelles, le champ électrique de balayage, E_b, produit une collection partielle de l'ionisation primaire, et diminue l'efficacité R. Cet effet a été étudié par Cranshaw et de Beer ([1]), puis par Bacon et Nash ([2]). Dans le cas où la direction du champ de balayage est opposée à celle du champ électrique E dû à l'impulsion de tension appliquée aux électrodes, ces derniers auteurs ont calculé l'efficacité R. Ils ont obtenu

$$(1) \qquad R = 1 - \exp\left[-\frac{n}{s}(d - c)\right] \qquad \text{si} \quad v\tau \leqq c,$$

$$(2) \qquad R = 1 - \exp\left[-\frac{n}{s}(d - v\tau)\right] \qquad \text{si} \quad v\tau \geqq c,$$

d étant la distance séparant deux électrodes successives, n l'ionisation spécifique due à la particule incidente, v la vitesse des électrons (due à E_b), τ le retard au déclenchement de l'impulsion, c le déplacement global de l'ionisation primaire durant la montée de l'impulsion de tension, et jusqu'au moment où se produisent des phénomènes intenses de multiplication électronique, s enfin, étant, d'après Bacon et Nash, « le nombre d'électrons nécessaires pour produire un claquage électrique ».

Les formules (1) et (2) découlent de l'expression

$$R = 1 - \exp\left(-\frac{n}{s}d\right).$$

Or, cette expression donnant l'efficacité d'un compteur à étincelles est inexacte. Un calcul plus complet a été fait par Bella et Franzinetti [([3]), ([4])], qui ont proposé pour R, dans le cas d'un compteur à étincelles, fonctionnant sous tension constante :

$$(3) \qquad R = 1 - \exp\left[\frac{n}{\alpha} E_i(-\lambda)\right],$$

avec

$$\lambda = -N \log(1 - e^{-\alpha d}) \neq N e^{-\alpha d},$$

α étant le premier coefficient de Townsend, et N, selon le critère de Meek, le nombre minimal d'électrons que doit contenir une avalanche pour qu'elle donne naissance à un « streamer » (ou prédécharge). λ restant toujours

très faible, on peut écrire

$$R = 1 - \exp\left[-n\left(d - \frac{\text{Log}\,\gamma\,N}{\alpha}\right)\right], \tag{4}$$

γ étant la constante d'Euler.

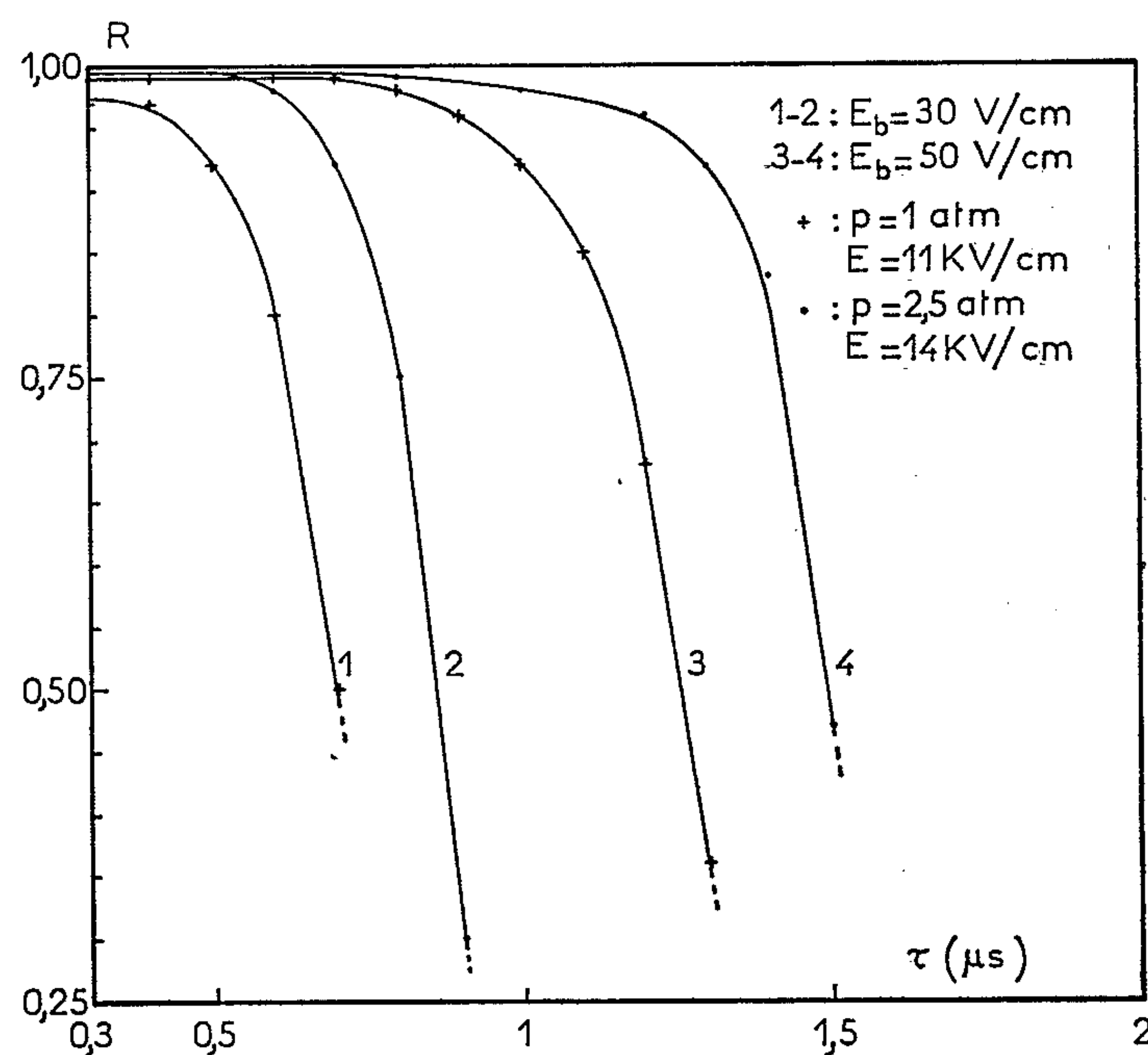


Fig. 1.

La formule (4) s'applique dans le cas d'une impulsion de tension, c'est-à-dire dans le cas des chambres à étincelles : le développement d'une avalanche électronique contenant au moins N électrons demande un temps,

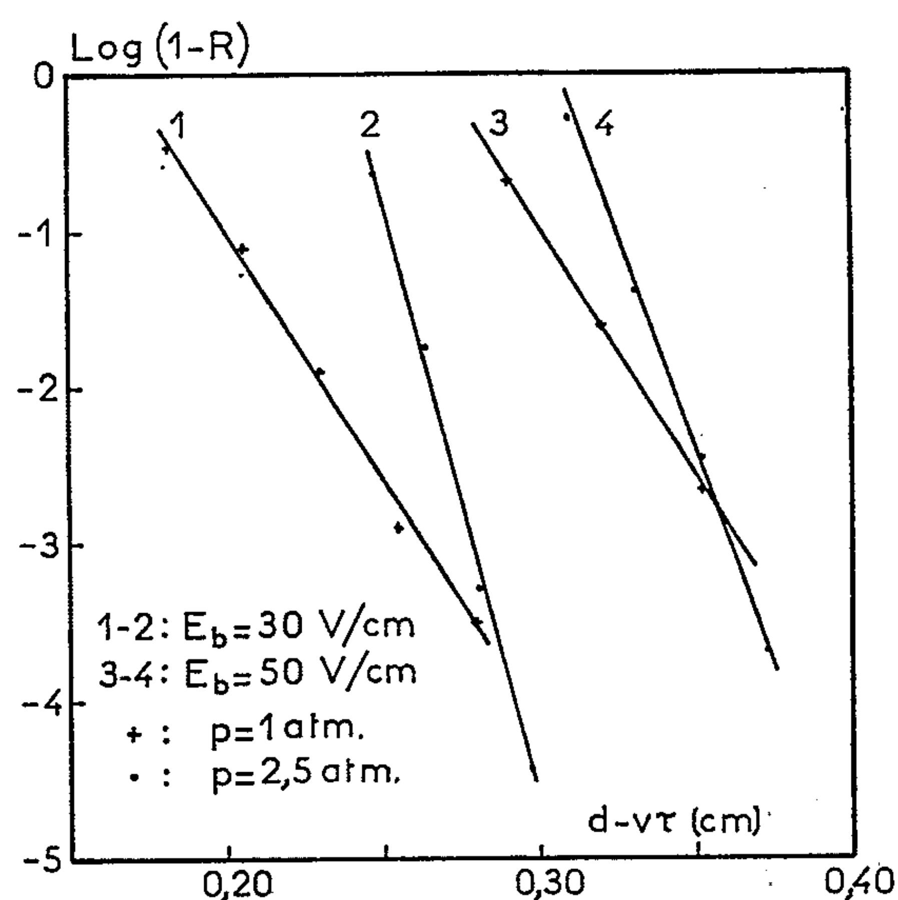


Fig. 2.

de l'ordre du temps de transit électronique, très court par rapport à la constante de temps de décroissance de l'impulsion de tension appliquée entre les électrodes.

On obtient alors, pour les formules (1) et (2) les formes modifiées suivantes :

$$R = 1 - (\gamma N)^{n/\alpha} \exp[-n(d-c)] \quad \text{si} \quad v\tau \leq c, \tag{5}$$

$$R = 1 - (\gamma N)^{n/\alpha} \exp[-n(d-v\tau)] \quad \text{si} \quad v\tau \geq c. \tag{6}$$

Pour vérifier les formules (5) et (6) nous avons construit une chambre à étincelles à six plaques en acier inoxydable (16×10×3 cm), d étant de 5 mm. Le remplissage est un mélange de néon (90 %) et d'hélium (10 %) sous des pressions pouvant atteindre 5 atm. Deux scintillateurs plastiques associés à deux photomultiplicateurs 56 AVP, en coïncidence, sont placés au-dessus et au-dessous de la chambre; la disposition géométrique permet de détecter les particules du rayonnement cosmique dont les trajectoires font avec la verticale un angle inférieur à 11°.

Pour $E_b = 30$ et 50 V/cm et deux pressions de remplissage, les courbes liant l'efficacité au temps de retard τ sont présentées sur la figure 1. Les régions presque horizontales des courbes correspondent à $v\tau < c$ [formule (5)].

Dans le cas où $v\tau$ est supérieur à c, la figure 2 donne Log (1 — R) en fonction de $d - v\tau$: la relation est linéaire, et la formule (6) est vérifiée. Les valeurs de v utilisées sont déduites des résultats de Bradbury et Nielsen [5].

Il convient de remarquer que les formules (5) et (6) permettent de mesurer l'ionisation primaire lorsque la chambre est irradiée par un flux constant de particules de nature, de direction et d'énergies données.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) T. E. Cranshaw et J. F. de Beer, *Il Nuovo Cimento*, 5, 1957, p. 1107.
(2) D. F. Bacon et W. F. Nash, *Contemp. Phys.*, 4, 1963, p. 356.
(3) F. Bella et C. Franzinetti, *Il Nuovo Cimento*, 10, 1953, p. 1461.
(4) D. Blanc, *Détecteurs de particules. Compteurs et scintillateurs*, Masson, Paris, 1959, p. 113.
(5) Bradbury et Nielsen, *Phys. Rev.*, 49, 1936, p. 338 et 51, 1937, p. 69.

(Centre de Physique nucléaire de la Faculté des Sciences de Toulouse, 118, route de Narbonne, Toulouse.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de l'ionisation du fluorure de chrome et des oxydes de zinc, de magnésium, de béryllium et de cadmium dans le fluorure de potassium fondu.* Note (*) de MM. **Pierre Mergault** et **Jean-Claude Valognes**, présentée par M. Paul Pascal.

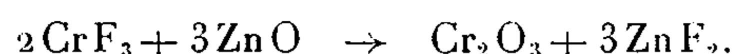
L'addition de ZnO à une solution de CrF_3 dans KF provoque la formation de Cr_2O_3 ou de $ZnCr_2O_4$, selon que l'oxyde est en excès ou en défaut par rapport à CrF_3 : de plus le ZnF_2 formé réagit en partie avec KF pour donner $KZnF_3$. Avec CdO, on obtient $CdCr_2O_4$ quelles que soient les proportions relatives de CdO et CrF_3. Avec MgO et BeO, on observe des réactions semblables, mais quand la proportion d'oxyde augmente, il se forme en outre des chromates de potassium, K_2CrO_4 et KCr_3O_8.

1. La dissolution du fluorure de chrome dans le fluorure de potassium fondu a déjà été étudiée [1] : le fluorure de chrome est soluble dans le fluorure de potassium fondu et, de plus, il est très légèrement oxydé en sesquioxyde de chrome par l'oxygène de l'air.

2. Nous avons constaté que l'oxyde de zinc est très peu soluble dans le fluorure de potassium fondu et l'analyse radiocristallographique (méthode des poudres de Debye-Scherrer) des diverses parties du bain n'a pas décelé de réaction entre l'oxyde et le fluorure.

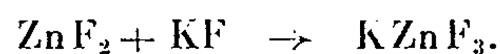
En ajoutant l'oxyde de zinc à une solution de fluorure de chrome dans le fluorure de potassium fondu, nous avons obtenu des résultats différents suivant les proportions relatives d'oxyde de zinc et de fluorure de chrome mises en présence :

— Avec 1,5 g de fluorure de chrome approximativement tétrahydraté [2] et une masse d'oxyde de zinc inférieure à 1 g, nous avons obtenu un bain vert avec un précipité vert foncé dont l'analyse radiocristallographique montre que c'est du sesquioxyde de chrome. On a donc eu la réaction (1) :



$$2CrF_3 + 3ZnO \rightarrow Cr_2O_3 + 3ZnF_2.$$

Un radiogramme de poudre de la partie supérieure du bain a montré que le fluorure de zinc formé a réagi avec le fluorure de potassium pour donner du fluozincate de potassium :



$$ZnF_2 + KF \rightarrow KZnF_3.$$

— Avec une masse d'oxyde de zinc supérieure à 1 g pour une même masse de fluorure de chrome, nous avons obtenu un bain vert clair d'aspect spongieux avec un précipité gris dont l'analyse radiocristallographique montre qu'on a affaire à du chromite de zinc formé par la réaction (1) :



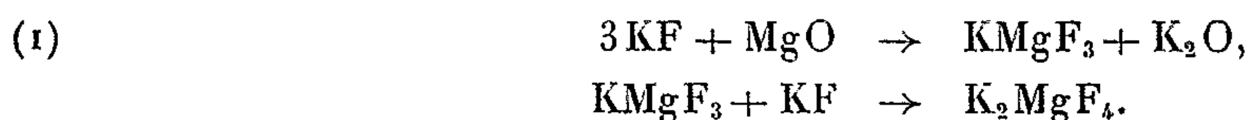
$$Cr_2O_3 + ZnO \rightarrow ZnCr_2O_4,$$

L'analyse de la partie supérieure du bain montre que cette partie contient aussi le chromite de zinc et le fluozincate de potassium déjà signalés plus haut.

3. L'oxyde de cadmium est, lui aussi, très peu soluble dans le fluorure de potassium fondu. Il n'y a pas de réaction entre ces deux corps.

En ajoutant de l'oxyde de cadmium à une solution de fluorure de chrome dans le fluorure de potassium fondu, on obtient du chromite de cadmium, $CdCr_2O_4$, quelles que soient les proportions relatives d'oxyde et de fluorure.

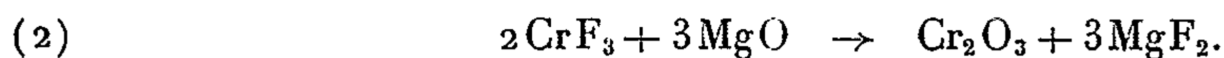
4. Nous avons étudié la dissolution de l'oxyde de magnésium dans le fluorure de potassium fondu : le bain obtenu est gris clair, avec un précipité blanc. L'étude du précipité a montré la formation de fluomagnésiate de potassium $KMgF_3$, la formation de ce composé étant sans doute facilitée par la présence de magnésie calcinée n'ayant pas réagi. L'analyse radiocristallographique de la partie supérieure du bain a montré la présence du fluomagnésiate K_2MgF_4, sans doute formé à partir du fluomagnésiate $KMgF_3$. Nous avons donc obtenu dans ce cas les réactions



$$(1)\qquad \begin{aligned} 3KF + MgO &\rightarrow KMgF_3 + K_2O, \\ KMgF_3 + KF &\rightarrow K_2MgF_4. \end{aligned}$$

En ajoutant de la magnésie calcinée à une solution de fluorure de chrome dans le fluorure de potassium fondu, les résultats sont différents selon les proportions relatives de magnésie et de fluorure de chrome mises en présence.

— Avec 1,5 g de fluorure de chrome, approximativement tétrahydraté [2] et une masse de magnésie calcinée inférieure à 0,49 g, il y a formation de sesquioxyde de chrome, selon la réaction :



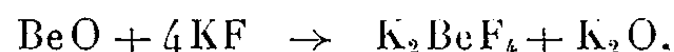
$$(2)\qquad 2CrF_3 + 3MgO \rightarrow Cr_2O_3 + 3MgF_2.$$

Le fluorure de magnésium formé réagit entièrement avec le fluorure de potassium pour donner les fluomagnésiates $KMgF_3$ et K_2MgF_4.

— Avec des masses de magnésie supérieures à 0,49 g (toujours pour 1,5 g de fluorure de chrome hydraté), il y a eu formation de chromite de magnésium, $MgCr_2O_4$. Le bain contient aussi un peu de sesquioxyde de chrome et de magnésie n'ayant pas réagi. Mais, à mesure que nous utilisions des masses de magnésie plus importantes, le précipité de chromite était moins important, et les eaux de lavage étaient de plus en plus jaunes et de pH croissant. Nous en avons déduit l'existence d'une réaction secondaire contrariant la formation de chromite : l'analyse des bains non lavés montre qu'on a formation des chromates de potassium K_2CrO_4 et KCr_3O_8, à partir du sesquioxyde de chrome et de l'oxyde de potassium provenant des réactions (1) et (2). Cette formation des chromates de potassium est donc d'autant plus aisée que la masse de magnésie utilisée est plus grande. On peut ainsi supposer, compte tenu des conditions expérimentales, qu'il y a une masse limite de magnésie à partir de laquelle la quantité d'oxyde de potassium formée serait telle que le sesquioxyde de chrome ne réagirait plus qu'avec lui. Nous avons d'autre

part mis en évidence dans ces bains, la présence des fluomagnésiates $KMgF_3$ et K_2MgF_4.

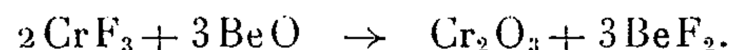
5. Comme la magnésie, la glucine anhydre additionnée au fluorure de potassium fondu réagit pour donner du fluobéryllate de potassium K_2BeF_4 selon la réaction :



$$BeO + 4KF \rightarrow K_2BeF_4 + K_2O.$$

En ajoutant de la glucine anhydre à une solution de fluorure de chrome dans le fluorure de potassium fondu, nous avons obtenu des résultats différents selon les proportions relatives de glucine et de fluorure de chrome mises en présence.

— Avec 1,8 g de fluorure de chrome hydraté et moins de 0,38 g de glucine, nous avons constaté la formation de sesquioxyde de chrome selon la réaction :



$$2CrF_3 + 3BeO \rightarrow Cr_2O_3 + 3BeF_2.$$

— Avec des masses de glucine supérieures à 0,38 g, il y a eu formation de chromite de béryllium $BeCr_2O_4$ et réaction secondaire conduisant au chromate de potassium K_2CrO_4. Le bain contenait aussi de la glucine et du sesquioxyde de chrome n'ayant pas réagi. La formation du chromite de béryllium semble donc moins vive que celle du chromite de magnésium dans les mêmes conditions; par contre, la réaction secondaire conduisant au chromate de potassium est plus nette.

6. Les résultats obtenus avec les oxydes de zinc et de cadmium sont semblables, la formation de chromite de cadmium étant toutefois beaucoup plus vive que celle du chromite de zinc (on pourrait donc, à partir de ces deux résultats, prévoir, dans le solvant utilisé, une formation encore plus vive du chromite de mercure). On peut donc affirmer que, bien que l'oxyde de zinc et l'oxyde de cadmium soient peu solubles dans le fluorure de potassium fondu, ils y sont plus solubles que le sesquioxyde de chrome et que, de plus, la partie soluble de ces oxydes est ionisée, au moins partiellement.

De même, les oxydes de magnésium et de béryllium sont peu solubles dans le fluorure de potassium fondu : ils y sont toutefois plus solubles que le sesquioxyde de chrome et la partie soluble de ces oxydes est ionisée, au moins partiellement. Pour ces deux oxydes, la formation du chromite correspondant à l'utilisation d'un excès d'oxyde par rapport au fluorure de chrome est gênée par la formation de chromate de potassium, la formation du chromate étant d'autant plus importante que la masse d'oxyde utilisée est plus grande.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) P. MERGAULT et J. BANÈGE-NIA-PELVET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4025.

(2) P. MERGAULT et J.-C. SACERDOT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1040.

(*Laboratoire de Physique Enseignement, à la Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une possibilité de calcul des électronégativités de groupe.* Note (*) de MM. **Fernand Gallais, Daniel Voigt** et **Jean-François Labarre**, présentée par M. Paul Pascal.

Ayant eu besoin d'utiliser des valeurs d'électronégativités de groupe pour l'étude de diverses liaisons σ et ayant constaté que, dans ce domaine, les données disponibles étaient peu nombreuses et assez divergentes, nous avons été amenés à tenter de préciser la définition de l'électronégativité d'un groupe et de rechercher une méthode de calcul de cette grandeur.

En ce qui concerne la définition, nous proposons d'appeler « électronégativité de groupe » l'électronégativité effective x^{eff} acquise *dans un groupe* par l'atome central de celui-ci. Le choix de cette définition correspond à un but d'ordre exclusivement pratique : disposer, pour l'étude d'une liaison où ce groupe intervient, d'un module pouvant s'employer de la même manière que l'électronégativité d'un *atome* lorsque c'est celui-ci qui joue le rôle de ligand.

La méthode de calcul est la méthode d'itération « tournante » que nous utilisons pour estimer les électronégativités effectives des atomes dans une molécule saturée. Cette méthode est une extension systématique de celle proposée en 1946 par P. et R. Daudel ([1]) et que Ploquin ([2]) a déjà appliquée à l'étude de certains acides du bore. A la différence de cette dernière toutefois, l'itération « tournante » permet d'étudier une molécule quelconque A(BCD...) aussi bien qu'une molécule AB_n dans laquelle il n'y a qu'une espèce, B, de « ligand ».

Soit le groupe A(BCD) : le principe suivi consiste à considérer successivement les perturbations apportées par les atomes B, C et D à l'électronégativité de l'atome A. Dans ce but, on calcule dans un premier stade le caractère ionique partiel de la liaison (A-B) à partir des électronégativités x_A^0 et x_B^0 des atomes A et B isolés [échelle de Gordy ([3]) pour permettre la comparaison avec des valeurs d'électronégativités de groupe d'origine spectroscopique]. On obtient ainsi une première valeur, x_A^1,

$$x_A^1 = x_A^0 + \delta x_A^0,$$

meilleure que x_A^0, à partir de laquelle on évalue, dans un deuxième stade, le caractère ionique partiel de la liaison (A-C) et une nouvelle valeur x_A^2.

Après avoir étudié de la même manière la liaison (A-D), on dispose, à la fin de ce premier tour, d'une première valeur approchée $(x_A^{\text{eff}})_1$ de l'électronégativité effective de l'atome A dans le groupe A(BCD) (ainsi, bien entendu, que de trois valeurs améliorées : x_B^1, x_C^1 et x_D^1).

On répète alors cette opération, en partant cette fois, pour le calcul de I_{A-B}, de $(x_A^{eff})_1$ et de x_B^1. On obtient ainsi une valeur $(x_A^1)'$,

$$(x_A^1)' = x_A^0 + \delta'(x_A^0)$$

et l'on poursuit le calcul d'une manière identique à celle du premier tour.

Dans la pratique, on obtient en général ainsi au bout de trois tours, une valeur $(x_A^{eff})_3$ qu'il est inutile de chercher à améliorer davantage, compte tenu de la précision avec laquelle les données de départ sont connues.

Ajoutons que pour le calcul que nous venons d'exposer, les caractères ioniques partiels I_{ij} — et par suite les charges formelles δq_i et δq_j — ont été obtenus en utilisant la relation de Pauling modifiée [4],

$$I_{ij} = 1 - e^{-0,18(x_i - x_j)^2},$$

cependant que la perturbation de l'électronégativité de l'atome i, $\delta x_Z^{\pm}$, a été déduite de la charge formelle $\pm \delta q_i$ au moyen des formules inspirées de Pauling [5] :

$$(x_Z^{+\delta q_i}) : \quad \delta x_Z^{+} = \frac{2}{3}(x_{Z-1} - x_Z)\,\delta q_i;$$

$$(x_Z^{-\delta q_i}) : \quad \delta x_Z^{-} = \frac{2}{3}(x_Z - x_{Z-1})\,\delta q_i;$$

Z étant le numéro atomique de l'élément i.

La publication récente de plusieurs valeurs d'électronégativités de groupe déduites de spectres de résonance magnétique nucléaire [[6] à [9]], nous incite à faire connaître dès maintenant quelques-uns des résultats auxquels nous avons été conduits. Nous constatons en effet, lorsque le recoupement est possible (tableau I), que les valeurs que nous avons calculées sont proches de celles auxquelles conduit la R. M. N. (sauf peut-être pour $—C_2H_5$), alors que les unes et les autres s'écartent nettement de celles qui ont été déduites à diverses reprises de l'étude spectroscopique (infrarouge) de certains vibrateurs [10].

TABLEAU I.

Groupe.	Dailey et coll.	Lazlo et V. R. Schleyer [8].	Muller. [9].	Ce Travail.
$—CH_3$	-	2,42	-	2,52
$—C_2H_5$	-	-	2,24	2,52
$—CH_2Cl$	-	2,51	-	2,54
$—OH$	3,51 [6] 3,43 [7]	-	3,42	3,38
$—OC_2H_5$	-	3,57	-	3,41
$—NH_2$	2,99 [6]	-	2,96-3,05	2,92
$—SH$	2,45 [6]	-	-	2,52

La méthode de calcul proposée, si sa valeur vient à être plus largement confirmée, offrira l'avantage de permettre d'atteindre l'électronégativité de n'importe quel groupe saturé sans être tributaire de données expérimentales particulières.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) P. et R. DAUDEL, *J. Phys. Rad.*, 7, 1946, p. 12.
(2) J. PLOQUIN, *Bull. Soc. Pharm.* (Bordeaux), 102, 1963, p. 7 et 12.
(3) W. GORDY, *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, p. 305.
(4) L. PAULING, *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, p. 361.
(5) L. PAULING, *La nature de la liaison chimique et la structure des molécules et des cristaux* (traduction 2e éd.), Presses Universitaires de France, Paris, 1949, p. 66.
(6) B. P. DAILEY et J. N. SHOOLERY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 3977.
(7) J. R. CAVANAUGH et B. P. DAILEY, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1099.
(8) P. LAZLO et P. VON RAGUE SCHLEYER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 87.
(9) J. C. MULLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1815.
(10) *Cf.* en particulier : J. V. BELL, J. HEISLER, H. TANNENBAUM et J. GOLDENSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5185; R. E. KAGARISE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1377; YU. P. EGOROV, *Izvest. Akad. Nauk, S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk*, 1960, p. 1133; J. K. WILMSHURST, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 1129; A. M. SAPSE, *Rev. Chim.* (Bucarest), 12, 1961, p. 419.

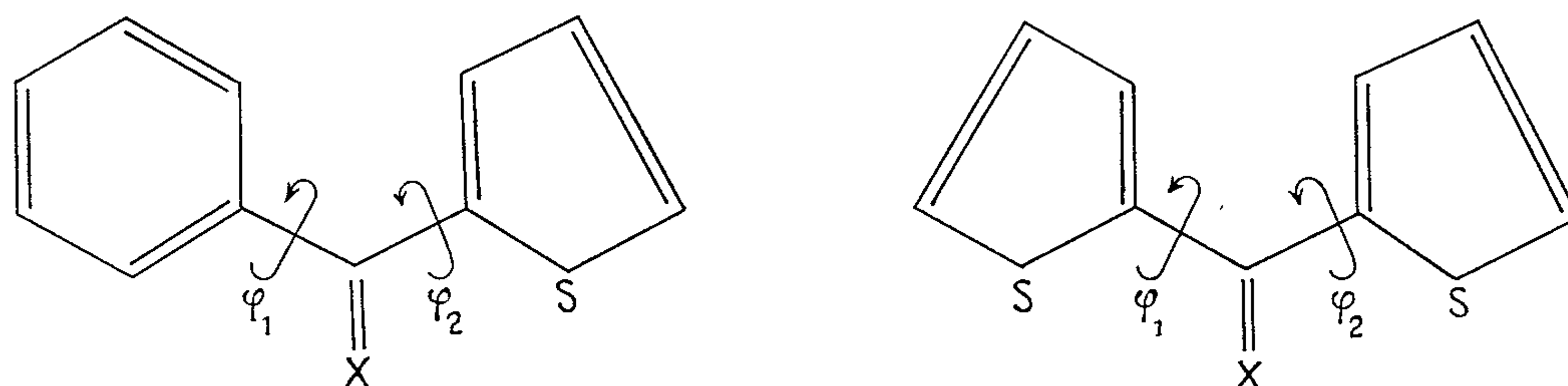
(*Laboratoire de Chimie générale et minérale,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la conformation des molécules de benzoyl-2 et de thiobenzoyl-2 thiophènes, de* bis-*(thiényl-2)-cétone et de* bis-*(thiényl-2)-thiocétone.* Note (*) de MM. **Claude Andrieu**, **Daniel Bertin** et **Henri Lumbroso**, présentée par M. Paul Pascal.

Un examen des valeurs trouvées pour les moments électriques des benzoyl-2 et thiobenzoyl-2 thiophènes (3,45 et 3,15 D), des *bis*-(thiényl-2)-cétone et *bis*-(thiényl-2)- thiocétone (3,70 et 3,75 D) (1) a permis de préciser leur conformation en solution. La molécule de benzoyl-2 thiophène a une conformation *s-cis*, celle de thiobenzoyl-2 thiophène une conformation *s-trans*. La molécule de *bis*-(thiényl-2)-cétone possède une conformation GG′ *cis-cis*, celle de *bis*-(thiényl-2)-thiocétone une conformation GG′ à peu près « orthogonale ».

Dans la mesure où la répulsion stérique entre les atomes non liés le permet, l'effet de conjugaison des phényles avec la double liaison extracyclique C=X (X=O ou S) tend à conférer aux molécules de benzophénone et de thiobenzophénone une configuration plane. La répulsion entre les atomes d'hydrogène fixés sur chacun des phényles, en position 2 du carbonyle, explique sans doute que, dans la molécule de benzophénone, les deux phényles sont tournés de $\varphi_1 = +41^\circ$ et de $\varphi_2 = -41^\circ$, respectivement (φ désigne l'angle des plans phényle et $C_a.C_{et}C_a$) (2). Le diamètre Δ(H, H) de la zone commune aux sphères de Van der Waals des atomes d'hydrogène voisins atteindrait 2,0 Å dans la configuration plane des molécules de benzophénone et de thiobenzophénone.

L'effet de conjugaison d'un thiényle-2 avec la double liaison C=O est un peu supérieur à celui que présente un phényle (3). La valeur de Δ(H, H) étant de 1,9 Å dans la conformation plane *s-cis* (*fig.* 1) de la molécule de benzoyl-2 thiophène, on doit s'attendre à ce que l'angle de rotation φ_2 du thiényle y soit inférieur à 40°. Les conformations *s-cis* ($\varphi_2 = 0^\circ$) et *s-trans* ($\varphi_2 = 180^\circ$) ont des moments de 3,48 et 2,57 D, respectivement, calculés à partir du moment, 0,54 D (4), du thiophène, et de celui, 2,98 D (5), de la benzophénone, et des dimensions empruntées aux molécules de *p,p′*-diméthoxybenzophénone (6) et de thiophène (7). Le moment expérimental étant de 3,45 D, la molécule a une conformation *s-cis* sensiblement plane, similaire à celle que possèdent préférentiellement les molécules de furfurol (8) et d'acétyl-2 thiophène (9).



Conformations planes *s-cis* et *cis-cis* des molécules de benzoyl-2 (et de thiobenzoyl-2) thiophène, de *bis*-(thiényl-2)-cétone et thiocétone. (Représentations schématiques).

La conjugaison d'un radical non saturé est plus forte avec un thiocarbonyle qu'avec un carbonyle [(4), (10)]. La molécule de thiobenzoyl-2 thiophène doit donc avoir une conformation à peu près plane, *s-cis* ($\varphi_2 = 0^o$) ou *s-trans* ($\varphi_2 = 180^o$). Les moments calculés de ces conformations, à partir de ceux du thiophène et de la thiobenzophénone, 3,37 D (10), ont pour valeurs respectives : 3,92 et 2,97 D. Le moment observé étant de 3,15 D, la molécule possède une conformation de type *s-trans* : $\mu = 3{,}12$ D, si $\varphi_2 = 140^o$.

On voit par ces résultats que l'attraction qui existe entre les atomes S et O dans la molécule de benzoyl-2 thiophène est remplacée, dans la molécule de thiobenzoyl-2 thiophène, par une répulsion entre les atomes S. Dans les formes planes *s-cis* de ces molécules, les diamètres des zones communes des hétéroatomes en contact sont de $\Delta(S, O) = 0{,}0$ Å et de $\Delta(S, S) = 0{,}6$ Å, respectivement; l'attraction entre les charges de sommet des atomes S (intracyclique) et S (thiocarbonylique) est certainement très inférieure à celle entre les charges de sommet des atomes S (intracyclique) et O (carbonylique), la liaison C=S ayant un caractère ionique très inférieur à celui de la liaison C=O (11).

Si ces vues sont correctes, on prévoit pour la molécule de *bis*-(thiényl-2)-cétone une conformation GG′ de type *cis-cis*, pour la molécule de *bis*-(thiényl-2)-thiocétone (12) une conformation GG′ de type *trans-trans*. C'est ce qu'on observe effectivement pour la molécule de cétone, son moment (3,70 D) étant compatible avec celui (3,79 D) calculé pour une conformation GG′ définie par les angles $\varphi_1 = +40^o$ et $\varphi_2 = -40^o$. Pour la molécule de thiocétone, la répulsion électrostatique entre les moments des paires libres [*voir* (4)] des atomes de soufre intracycliques est si forte qu'elle exclut la possibilité d'une conformation de type *trans-trans*. Une conformation *cis-cis* étant par ailleurs inacceptable en raison de la proximité des atomes S (intracyclique) et S (thiocétonique), la molécule possède une conformation sensiblement *orthogonale* : les angles de torsion des deux thiényles calculés à partir de la valeur du moment expérimental (3,75 D) seraient de $\varphi_1 = +73^o$ et de $\varphi_2 = -73^o$, respectivement.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) 1 debye (D) = 10^{-18} C. G. S. *é. s.*

(2) R. Bramley et R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 56.

(3) J. de Heer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4802.

(4) H. Lumbroso et C. Carpanelli, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964 p. 3156.

(5) *Voir* A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co, San Francisco et Londres, 1963.

(6) H. G. Norment et I. L. Karle, *Acta Crystallogr.*, 15, 1962, p. 873.

(7) B. Bak, D. Christensen, L. Hansen-Nygaard et J. Rastrup-Andersen, *J. Mol. Spectroscopy*, 7, 1961, p. 58.

(8) K. V. Kovalenko, V. T. Minkin, Z. N. Nazarova et D. V. Kazachenko, *Zh. obshch. Khim.*, S. S. S. R., 32, 1962, p. 549; P. A. Akishin et L. V. Vilkov, *J. Phys. Soc.*, Japan, 17, 1962, suppl. B-II, p. 19.

(9) L. Felloni et F. Pulidori, *Ann. Chim.* (Italie), 51, 1961, p. 1027.

(10) A. Lüttringhaus et J. Grohman, *Z. Naturforsch.*, 10 *b*, 1955, p. 365; H. Lumbroso et Mme J. Barassin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3148; M. J. Janssen et J. Sandström, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2339.

(11) Le fait que le moment « apparent » de la liaison C=S soit supérieur de 0,4 D à celui (2,4 D) de la liaison C=O est probablement dû à ce que le moment d'hybridation de l'atome de soufre (2, 7 D) est beaucoup plus grand que celui (1,5 D) de l'atome d'oxygène (*voir* J. H. Gibbs, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 544).

(12) Composé « original » : *voir* Y. Mollier, Cl. Andrieu et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie générale II,*
Faculté des Sciences de Rouen
et *Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'oxydation de l'alliage* Mg-1 % Ce *dans l'azote humide aux températures élevées.* Note (*) de

MM. JEAN PAÏDASSI, RAYMOND DARRAS et MICHEL PÉRÉBASKINE, présentée par M. Georges Chaudron.

La réaction de l'alliage Mg-1 % Ce (en poids) avec l'azote saturé à 25°C en vapeur d'eau a été étudiée dans des conditions isothermes, de 475 à 600°C. Une longue période d'induction, où la réaction est très lente et le film protecteur constitué de la solution solide (Mg, Ce)O, précède l'oxydation linéaire de régime pour laquelle le film compact sous-jacent à la couche poreuse est vraisemblablement hétérogène (mMgO + $n$$CeO_2$). Dans l'étape intermédiaire, on assiste à l'apparition de la magnésie poreuse par un processus spectaculaire de germination et croissance consécutif à des déchirures locales du film protecteur.

Après avoir examiné le cas des alliages Mg-Zr [1], matériaux de gainage actuellement utilisés dans la plupart des réacteurs nucléaires de puissance français refroidis par gaz, il était intéressant d'étudier le comportement dans les mêmes gaz humides de l'alliage Mg-Ce à environ 1 % en poids de cérium, dont la résistance au fluage est particulièrement élevée. Dans la présente Note, nous nous limiterons à préciser les particularités de l'oxydation de cet alliage dans l'azote saturé en vapeur d'eau à 25°C, atmosphère qui s'est révélée la plus intéressante du point de vue fondamental, en les comparant avec celles relatives au magnésium non allié dans la même ambiance.

L'alliage Mg-1 % Ce a été élaboré à partir du magnésium de qualité nucléaire Domal (Mg > 99,93 %) et utilisé dans nos expériences sous forme de plaquettes ayant généralement pour dimensions : 30 × 15 × 1,5 mm, suivant une technique expérimentale déjà décrite [2].

L'homogénéité de ce matériau laissait d'ailleurs à désirer, l'analyse chimique ayant montré que sa teneur en cérium pouvait varier entre 0,8 et 1,2 %. Mais de toute façon, compte tenu du fait que la solubilité en poids pour 100 du cérium dans le magnésium solide est, d'après Weibke et Schmidt [3], de 2,2 à 585°C; 1,5 à 530°C; 0,9 à 500°C et 0,5 à 440°C, il semble justifié d'admettre qu'au-dessus de 475°C, la phase $Mg_{12}Ce$ qui pourrait précipiter à la température ambiante, se dissout rapidement à la température de l'essai, et que l'alliage se comporte dans ces conditions comme une solution solide à 0,8-1,2 % de cérium.

Il est même permis de penser qu'entre 400 et 475°C une teneur non négligeable de cérium se trouve en solution, puisque l'alliage se comporte alors dans l'azote humide tout à fait différemment du magnésium non allié. Effectivement, alors que celui-ci s'oxyde (abstraction faite d'une courte période d'induction dont la durée ne dépasse pas 20 h) suivant une loi linéaire jusqu'à 525°C et accélérée au-delà [4], on ne décèle aucune réaction, dans le cas de l'alliage, jusqu'à des durées d'exposition atteignant 300 h

à 450°C; compte tenu de la sensibilité de la thermobalance Adamel, l'augmentation de poids est donc inférieure à 0,01 mg/cm² dans ces conditions. Au-dessus de cette température, on observe une période d'induction OA (*fig.* 1 et 2), au cours de laquelle l'augmentation de poids reste négligeable et dont la durée décroît depuis 200 h environ jusqu'à 15 mn, lorsque la température s'élève de 400 à 600°C; après quoi s'établit un régime transitoire accéléré AB qui se transforme enfin en un régime sensiblement linéaire BC (*fig.* 1 et 2).

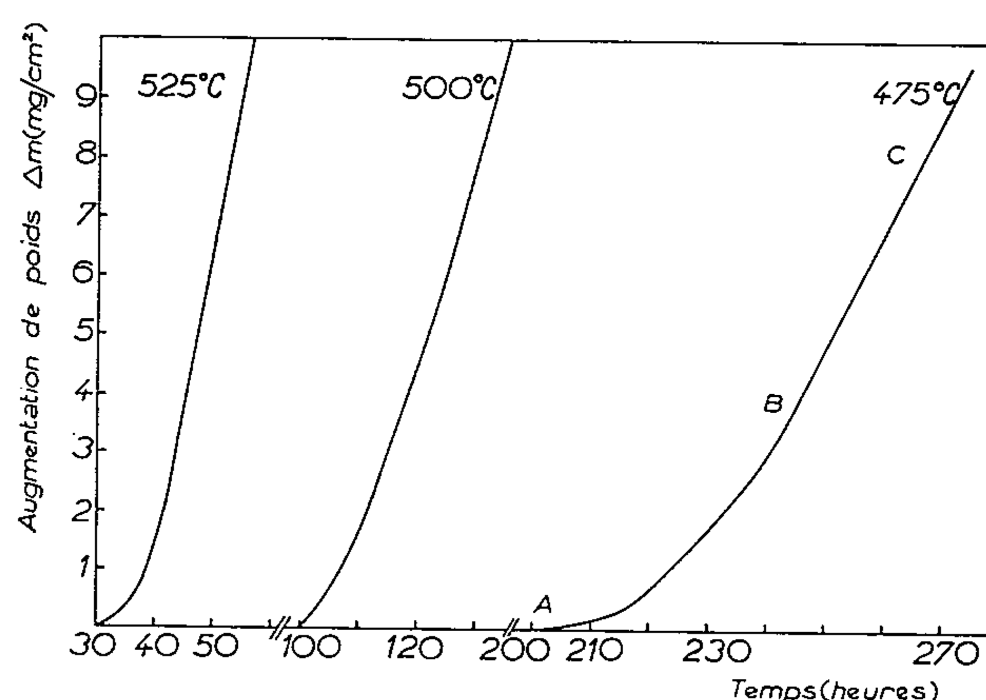


Fig. 1.

Du point de vue morphologique, la période d'induction est liée à l'édification d'un mince film d'oxyde protecteur, compact et adhérent au métal, qui se colore en gris bleu dès que son épaisseur devient suffisante (T > 450°C). Au cours de l'étape ultérieure, des desquamations locales s'y produisent, entraînant l'apparition de la magnésie poreuse de couleur chamois, d'abord en microplages à faible relief (*fig.* 3) puis sous forme de pointements (*fig.* 4) ou de pustules (*fig.* 5); après quoi celle-ci envahit progressivement toute la surface de l'échantillon (*fig.* 6). Cette croissance initiale discontinue de la magnésie chamois conditionne la période transitoire accélérée AB et l'explique; elle fournit de plus un exemple spectaculaire d'un processus de germination et de croissance d'un oxyde poreux, consécutif à des déchirures locales du film protecteur.

Sur le diagramme de la figure 7, la vitesse d'oxydation linéaire de régime k_l a été comparée à celle correspondant au magnésium non allié. Les points se placent approximativement sur la droite DI, ce qui permet de caractériser le processus d'oxydation par une énergie d'activation de 36,5 kcal/moles.

Ainsi, l'addition de cérium tend à diminuer l'oxydabilité du magnésium dans l'azote humide, de façon considérable dans la période initiale OA, surtout entre 400 et 425°C (*fig.* 1 et 2), et encore appréciable dans l'étape linéaire de régime (*fig.* 7). Comme dans le cas des alliages Mg-Zr ([1]), le mécanisme de cette action doit être complexe et intéresser surtout le film

d'oxyde gris bleu qui se transforme, à partir d'une certaine épaisseur critique, en magnésie très poreuse. Pour le préciser, nous avons tenté de déterminer sous quel état se trouve le cérium dans ce film d'une part et dans la couche poreuse d'autre part. Or, dans cette dernière, cet élément se présente surtout sous forme d'oxyde CeO_2, comme l'a montré l'analyse aux rayons X par la méthode de Debye-Scherrer; par contre, dans le film compact, l'état du cérium n'a pu être élucidé jusqu'à présent. Toutefois, étant donné que ce film n'offre qu'une protection assez peu supérieure à

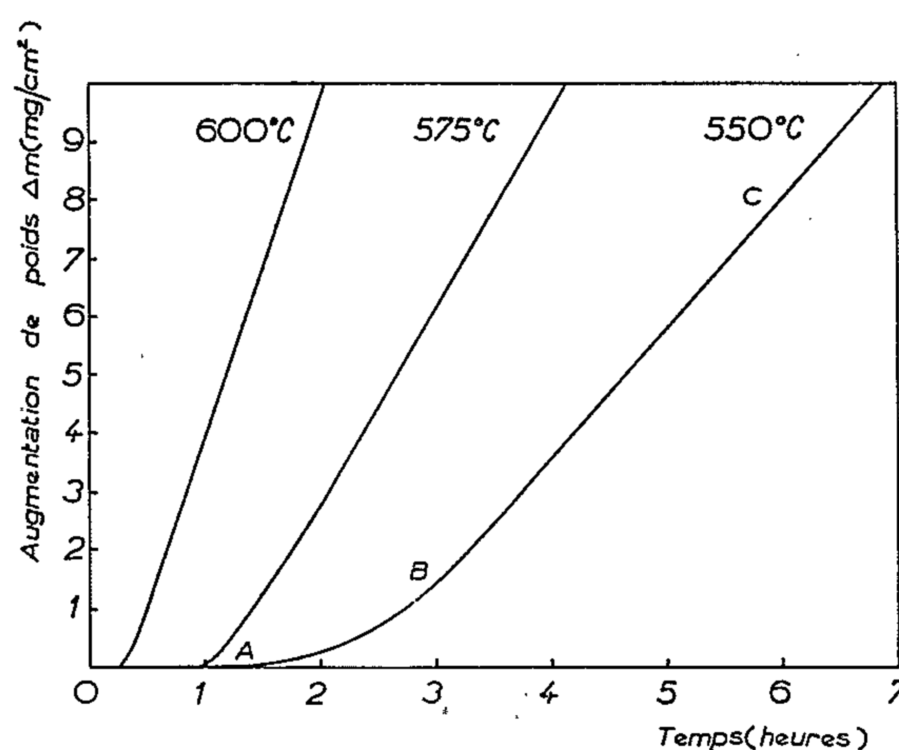


Fig. 2.

celle qui correspond au magnésium non allié, comme le montre la comparaison des vitesses linéaires d'oxydation k_l (*fig.* 7), il semble probable que le cérium s'y trouve déjà sous la même forme que dans la couche poreuse. Cette hypothèse d'une structure hétérogène (mMgO + nCeO$_2$) du fi m adhérent est étayée par le fait que le segment DI traduisant la réaction linéaire de l'alliage dans l'intervalle 475-600°C se situe très sensiblement en prolongement du segment JK relatif à l'oxydation du magnésium non allié entre 400 et 475°C (*fig.* 7).

Dans cette perspective, il reste cependant à trouver la cause de la meilleure résistance à l'oxydation de l'alliage par rapport au magnésium non allié à partir de 475°C (*fig.* 7). Nous pensons qu'elle réside dans le fait que la vaporisation du magnésium qui, comme nous l'avons vu (4),

EXPLICATION DES FIGURES.

Surfaces d'échantillons d'alliage Mg-1 % Ce oxydés dans l'azote humide.

Fig. 3. — 500°C; 150 h (G × 150).

Fig. 4. — 475°C; 100 h (G × 2,4).

Fig. 5. — 525°C; 120 h (G × 2,4).

Fig. 6. — 525°C; 168 h (G × 2,4).

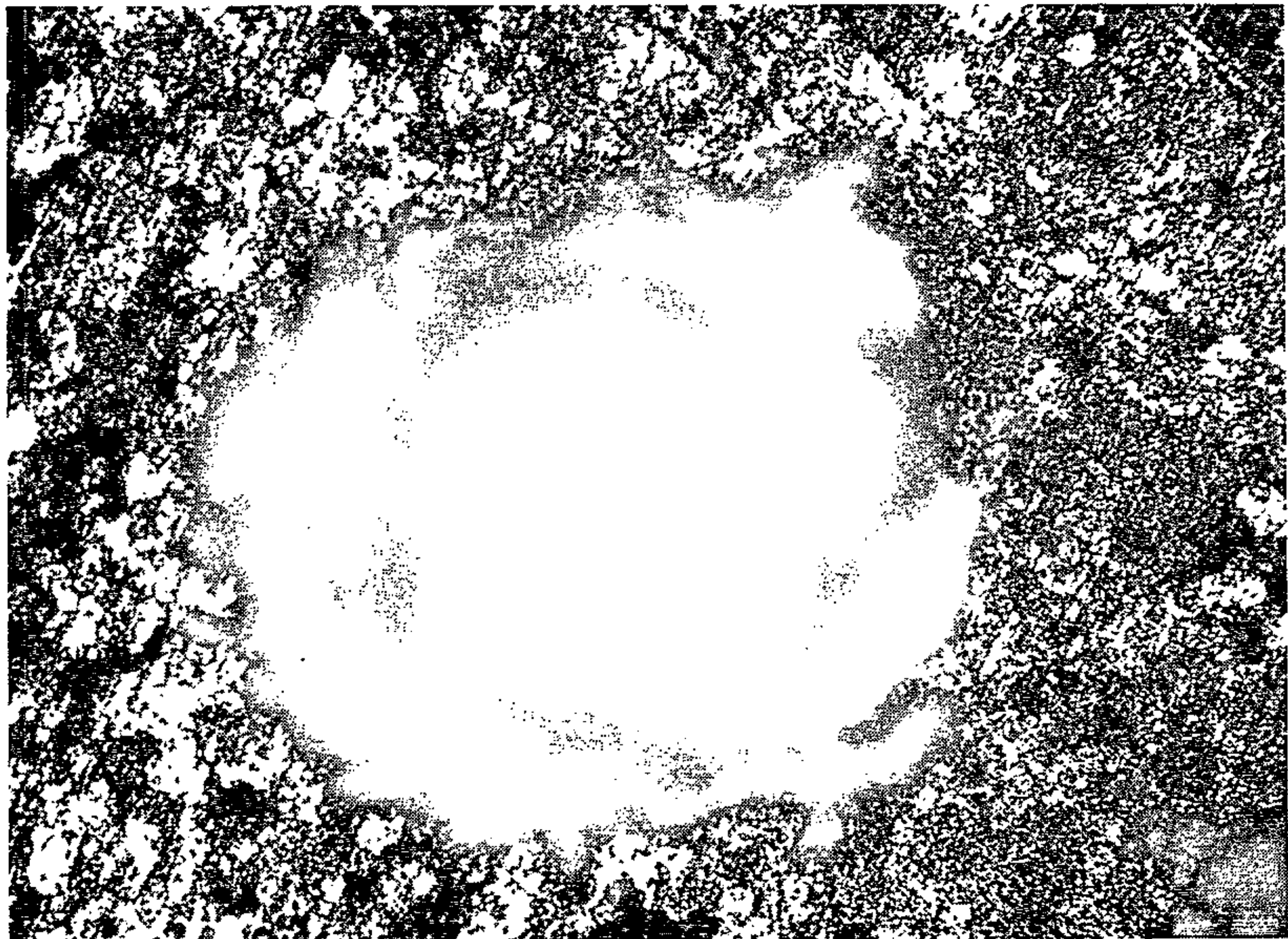


Fig. 3.

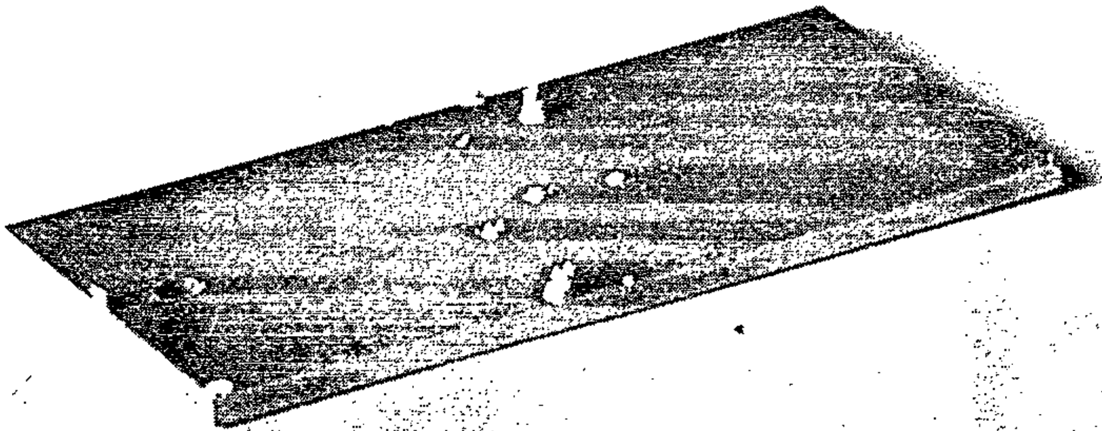


Fig. 4.

Planche II.

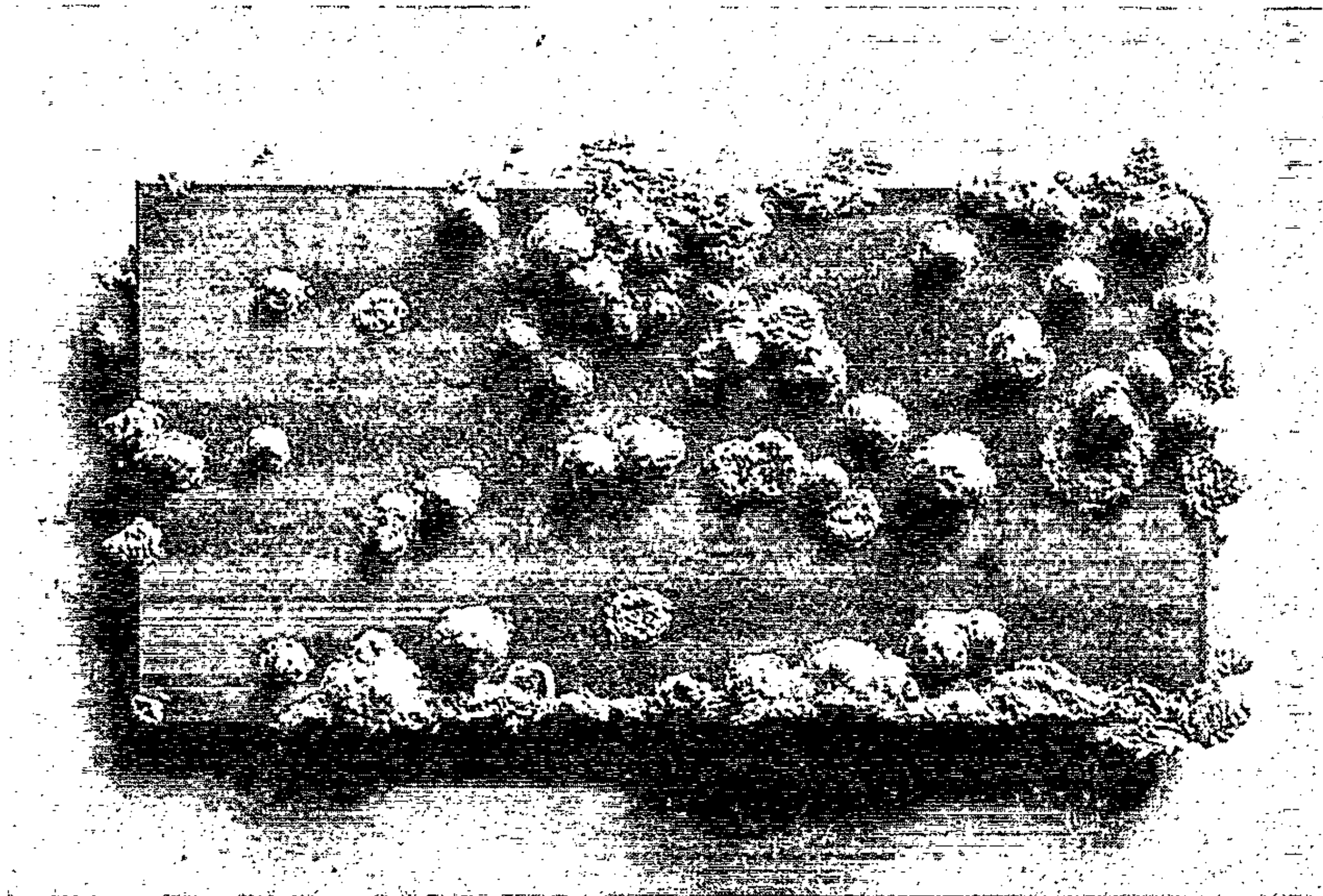


Fig. 5.

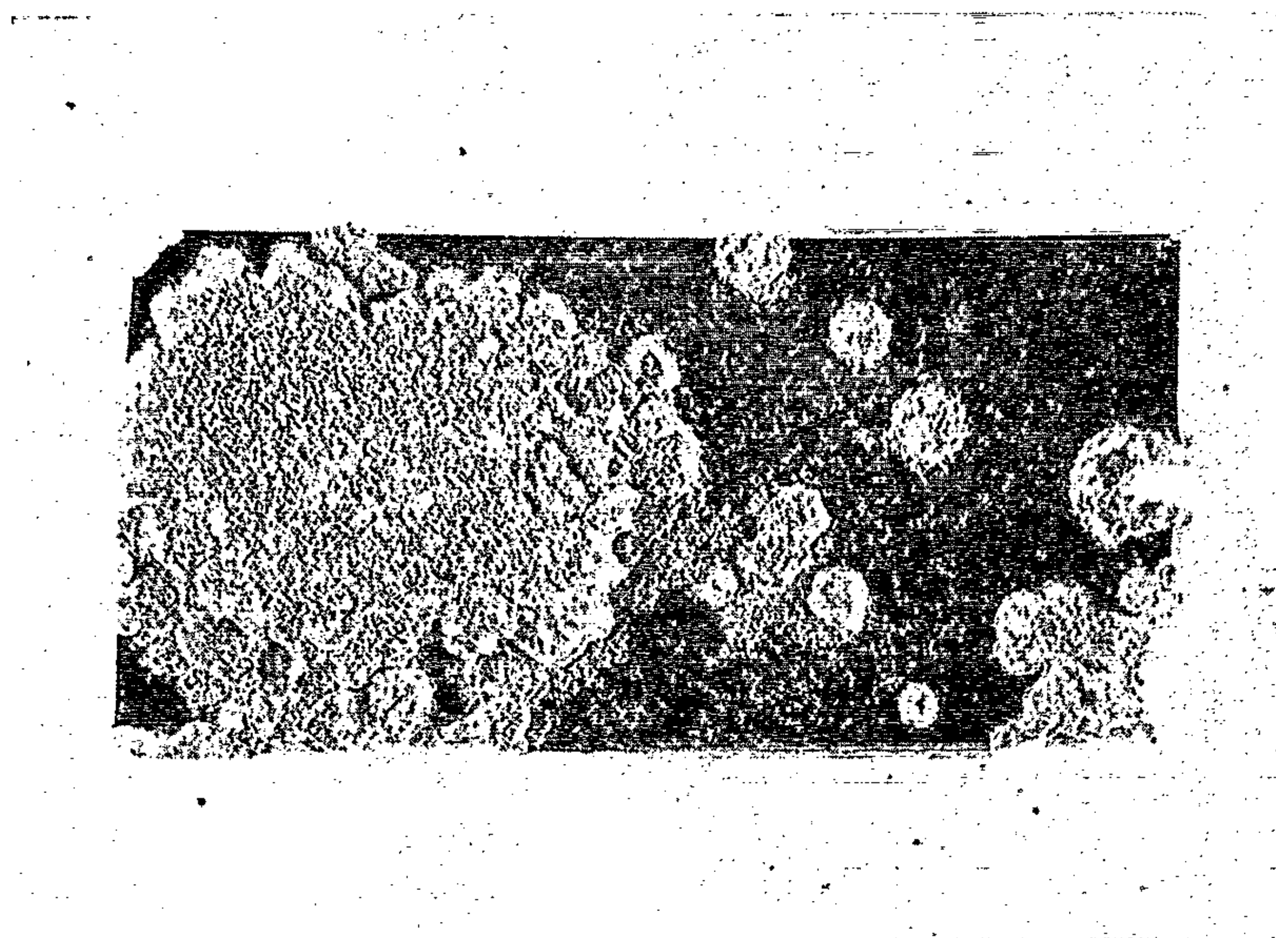


Fig. 6.

accélère l'oxydation du magnésium non allié, est inhibée par la présence de cérium.

Quant à l'origine de la période d'induction, pendant laquelle la réaction est très lente, elle a pu être élucidée en soumettant à l'analyse par diffraction électronique les minces films d'oxyde correspondants. Cette analyse n'a effectivement permis de déceler que de la magnésie anhydre, mais dont le paramètre cristallin était jusqu'à 2,5 % supérieur à la normale. Compte tenu des valeurs relatives des rayons ioniques du cérium : $R(Ce^{4+}) = 1{,}02\,Å$;

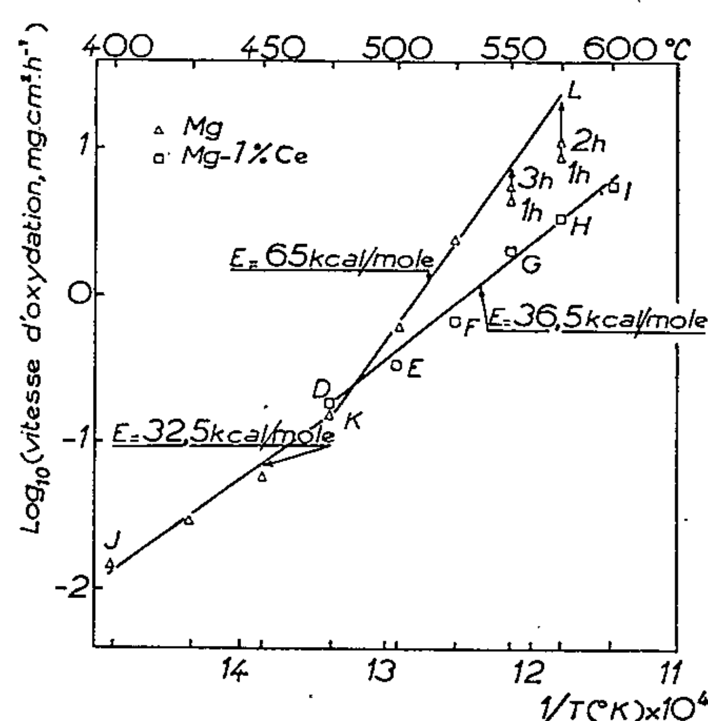


Fig. 7.

$R(Ce^{3+}) = 1{,}18\,Å$, et du magnésium : $R(Mg^{2+}) = 0{,}78\,Å$ (5), ce résultat montre que le cérium se trouve surtout en solution solide, ce qui aurait pour conséquence d'inhiber considérablement la diffusion des ions Mg^{2+} par suite de l'effet Wagner (6), la magnésie se comportant apparemment, dans nos conditions d'ambiance, comme un semi-conducteur de type *p*.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) R. Darras, J. Païdassi et F. Leroy, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2999.
(2) R. Darras, J. Païdassi et F. Leroy, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 869.
(3) F. Weibke et W. Schmidt, *Z. Elektrochem.*, 46, 1940, p. 357, cité par M. Hansen dans *Constitution of binary alloys*, Mac Graw Hill Inc., New-York, 1958, p. 455.
(4) R. Darras, J. Païdassi et F. Leroy, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 903.
(5) Th. Moeller, *Inorganic Chemistry*, John Wiley, New-York, 1956, p. 140.
(6) C. Wagner, *Z. Phys. Chem.*, (B), 22, 1933, p. 181.

(*Centre d'Études Nucléaires de Saclay,
Département de Métallurgie, Service de Chimie des Solides,
Section d'Étude de la Corrosion par Gaz et Métaux liquides.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les charges ioniques effectives « physique » et « chimique » dans les composés semi-conducteurs.* Note (*) de M. **Francis Bailly**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une Note précédente, Suchet [1] a montré qu'il était possible de relier, pour certains composés, la charge ionique effective e^* définie par Szigeti [2] à celle qu'il avait lui-même définie, q_s [3] :

$$e^* = q_s + R\frac{dq}{dx}. \tag{1}$$

Le terme R (dq/dx) rend compte du transfert de charge sur la distance interatomique R. La grandeur dq/dx est reliée à q_s par une relation linéaire de la forme

$$\frac{dq}{dx} = -a(q_s - b). \tag{2}$$

Nous nous proposons de montrer que la relation (2), compte tenu de (1), reste valable pour d'autres composés et que les paramètres a et b peuvent être reliés à d'autres propriétés physiques.

Considérons les matériaux du type $M^n X^{8-n}$. Le tableau I fournit des valeurs de dq/dx calculées au moyen de (1). Sur la figure 1 on a porté les valeurs ainsi obtenues en fonction de q_s. On constate que pour les composés considérés ici (III-V, II_B-VI, I_A-VII), la relation linéaire (2) est bien vérifiée. Les couples de valeur a, b sont caractéristiques de chaque série. Dans une série donnée, b correspond à la valeur de q_s telle que dq/dx s'annule, c'est-à-dire à un composé où il n'y aurait pas de transfert de charge. Soit $q_{id} (\equiv b)$ cette valeur « idéale » de q_s. $q_s = q_{id}$ entraîne, d'après (1) : $e^* = q_s = q_{id}$. La charge ionique effective physique se confond avec la charge chimique « idéale ». La figure 1 montre que $q_{id} = 0,50$, 0,75 et 1 pour les séries III-V, II_B-VI, I_A-VII respectivement.

On constate que ces valeurs sont données par la formule

$$q_{id} = 1 - \frac{n-1}{c}, \tag{3}$$

où c est la coordinance de base. Introduisons l'ionicité atomique [3] $\lambda_0 = 1 - n/c$. Il vient

$$q_{id} = \lambda_0 + \frac{1}{c}. \tag{4}$$

Ainsi q_{id} s'identifie à l'ionicité cristalline $\lambda (= \lambda_0 + q_s/c)$ [3] d'un composé de charge chimique égale à l'unité.

Par ailleurs, pour rendre compte des valeurs expérimentales de a, nous prendrons

$$a = 0,06\,n(1 + 2q_{id}). \tag{5}$$

TABLEAU I.

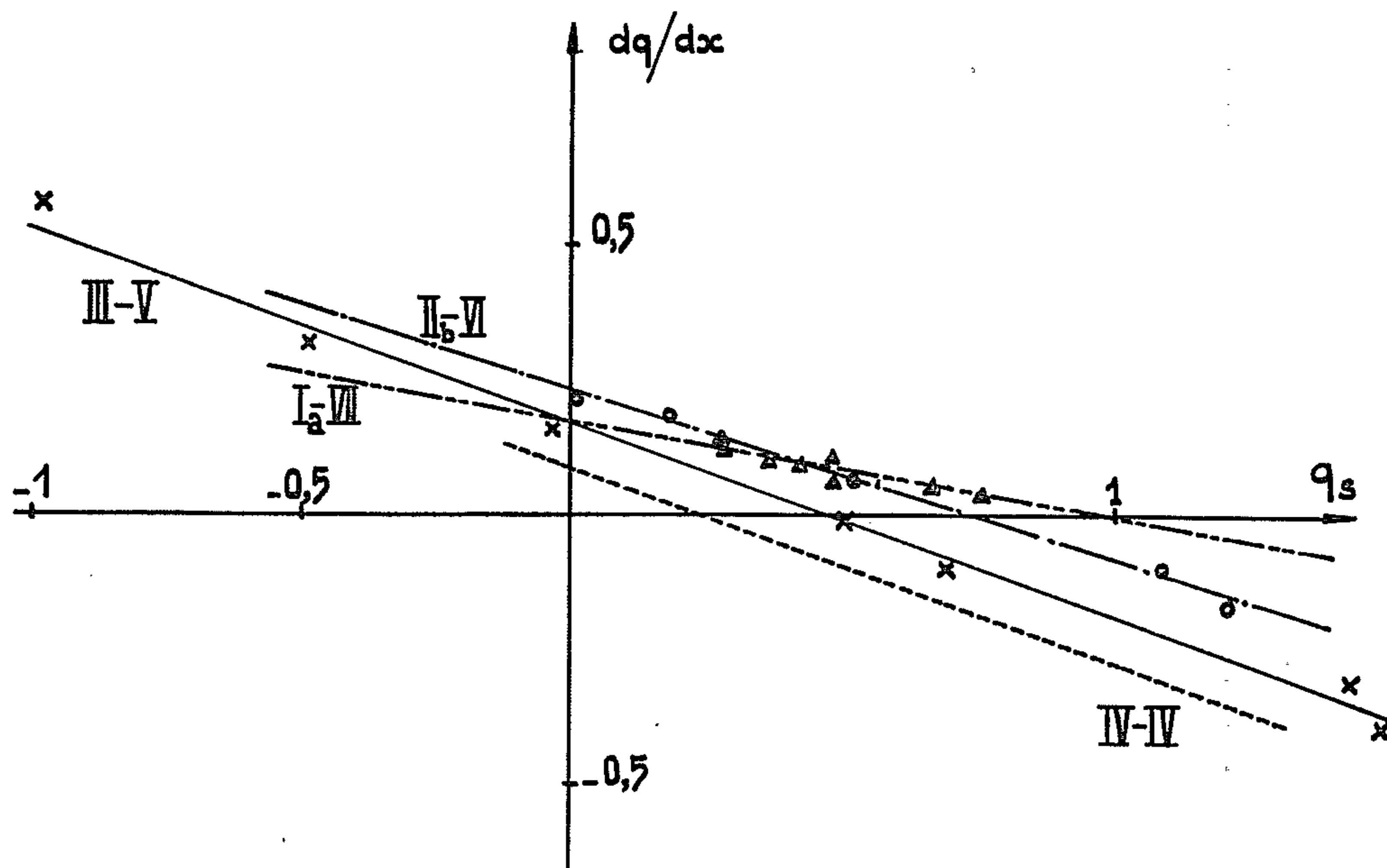
Matériau.	q_s [3].	R [7].	$e^\star$.	$\left(\frac{dq}{dx}\right)_{calc}$.
ZnO	1,21	1,94	0,90 [11]	−0,160
ZnS	1,09	2,35	0,88 [8]	−0,0895
ZnSe	0,51	2,45	0,70 [9]	−0,0775
CdTe	0,17	2,79	0,70 [10]	+0,190
HgTe	0	2,80	0,60 [12]	+0,214
LiCl	0,64	2,57	0,73 [4]	+0,039
LiBr	0,28	2,75	0,68	0,146
NaCl	0,69	2,81	0,74	0,0178
NaBr	0,49	2,98	0,70	0,0705
NaI	0,28	3,23	0,71	0,133
KF	0,76	2,67	0,88	0,049
KCl	0,73	3,14	0,81	0,0255
KBr	0,57	3,29	0,78	0,067
KI	0,43	3,53	0,71	0,0795
RbF	0,61	2,82	0,95	0,121
RbCl	0,62	3,27	0,84	0,0675
RbBr	0,49	3,43	0,84	0,102
RbI	0,37	3,66	0,75	0,104
CsCl	0,52	3,56	0,85	0,093
CsBr	0,42	3,71	0,78	0,097
CsI	0,28	3,82	0,67	0,102
AlSb	−0,98	2,66	0,53 [4]	+0,568
GaP	+1,50	2,36	0,58	−0,39
GaAs	+0,49	2,43	0,51	+0,008
GaSb	−0,49	2,65	0,33	+0,31
InP	+1,44	2,54	0,68	−0,30
InAs	+0,69	2,62	0,56	−0,05
InSb	−0,04	2,80	0,42	+0,165

Examinons maintenant le cas des matériaux IV-IV. Les relations précédentes montrent que les valeurs de q_{id} et de a ne s'annulent pas. Pour le composé SiC ($q_s = 2,64$), le calcul à partir de ces valeurs conduit à $e^\star = 0,96$, en excellent accord avec la valeur expérimentale ($e^\star = 0,94$) [4]. Pour les éléments, on a toujours $q_s = 0$. Ceci entraîne, d'après (1) et (2) :

$$e^\star = \mathrm{R}\frac{dq}{dx} = \mathrm{R}a q_{id} \neq 0.$$

Ainsi la charge ionique effective « physique » portée par les éléments IV ne serait pas nulle (en particulier, pour le germanium, on calcule ainsi $e^\star \simeq 0,22$). Ce résultat est dû au choix des expressions (3) et (5) définissant q_{id} et a. D'après la méthode de calcul permettant d'atteindre $e^\star$ au moyen des mesures effectuées dans l'infrarouge, ce résultat n'est admissible que si les constantes diélectriques statique et optique (ε_0 et ε_∞ respectivement) sont différentes [5]. Or, A. C. Baynham et coll. [6] ont

montré qu'il existait dans le germanium une courbe de dispersion pour la constante diélectrique. Si dans leur relation on fait tendre f vers zéro, on obtient : $\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty + 1{,}95$. Les deux constantes diélectriques (statique et optique) sont donc effectivement différentes. Si l'on évalue e^* (5) à partir de ce résultat, on obtient $e^* \simeq 0{,}2$, très proche de la valeur calculée.



Cette discussion montre que les relations proposées couvrent également le cas des éléments et composés IV-IV. Les variations de dq/dx en fonction de q_s sont représentées pour ces matériaux par la droite en tirets de la figure 1.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) J. Suchet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2305.
(2) B. Szigeti, *Trans. Faraday Soc.*, Grande-Bretagne, 45, 1949, p. 155.
(3) J.-P. Suchet, *Chemical Physics of Semiconductors*, Van Nostrand, Londres, 1964.
(4) Th. A. Bak, *Phonon and Phonon Interactions*, W. A. Benjamin, New-York, 1964.
(5) M. Born et K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices.*
(6) A. C. Baynham et coll., *Proc. Phys. Soc.* (London), 75, 1960, p. 306.
(7) L. Pauling, *The Nature of the chemical bond*, Cornell University Press, New-York, 1960.
(8) T. Deutsch, *Int. Conf. on Semiconductors*, Exeter, 1962.
(9) M. Aven et coll., *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 2261.
(10) D. de Nobel, *Philips Res. Rep.*, 14, 1959, p. 361.
(11) T. S. Moss, *Optical properties of semiconductors*, Academy Press, Londres, 1959.
(12) Lincoln Laboratory, Quarterly Progress Report, Sol. State, 15 juillet 1964.

(*Laboratoire de Magnétisme, Centre de Recherches du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

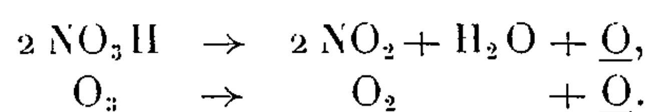
CHIMIE PHYSIQUE. — *Origine des centres paramagnétiques créés par oxydation de noirs de carbone.* Note (*) de MM. **Alphonse Charlier** et **Pierre Taglang**, transmise par M. Louis Néel.

1. *Introduction.* — Il ressort de travaux antérieurs [1] que la courbe de résonance paramagnétique électronique d'un noir de carbone oxydé peut être interprétée comme la superposition de deux courbes (χ_1 et χ_2) sensiblement lorentziennes. La raie χ_1, large, est spécifique du noir de carbone alors que la raie χ_2, beaucoup plus étroite est créée par l'oxydation des noirs de carbone. En effet, l'étude de l'influence de l'oxydation [2] sur les échantillons de noirs de carbone (type MPC et HAF) montre que :

— raie large χ_1 : sa forme (facteur de décomposition spectrale g, surface, largeur de raie ΔH) n'est pas affectée par le traitement d'oxydation;

— raie étroite χ_2 : la susceptibilité hyperfréquence correspondante croît avec le temps d'oxydation.

Les oxydants utilisés par MM. J. Lahaye et E. Papirer, du Laboratoire de M. le Professeur J. B. Donnet à l'E. S. C. M., pour la préparation des échantillons étudiés sont l'acide nitrique [3] et l'ozone [4] suivant les mécanismes de réaction



$$2\,NO_3H \rightarrow 2\,NO_2 + H_2O + \underline{O},$$
$$O_3 \rightarrow O_2 + \underline{O}.$$

L'apparition de χ_2 semble donc être liée à l'action de l'oxygène atomique sur les noirs de carbone.

Pour préciser cette corrélation nous avons effectué trois types de mesure :

1° influence du blocage des fonctions chimiques oxygénées superficielles sur χ_2;

2° étude de l'influence des HTT (plus hautes températures de traitement) sur la susceptibilité χ_2;

3° étude des variations du facteur de décomposition spectroscopique g, de la courbe χ_2, en fonction du temps d'oxydation.

2. *Blocage des fonctions chimiques oxygénées.* — Les fonctions chimiques superficielles des noirs de carbone sont essentiellement des fonctions alcools, phénols, acides et quinoniques [5]. M. E. Papirer a bloqué ces fonctions en traitant les noirs de carbone oxydés :

— soit au diazométhane;

— soit en les réduisant et méthylant.

Une étude infrarouge nous a permis de vérifier qu'il y a eu effectivement blocage de ces fonctions chimiques.

Dans tous les cas χ_1 et χ_2 gardèrent les mêmes valeurs qu'avant traitement. Ceci donne à penser que les centres paramagnétiques responsables de χ_2 ne sont pas provoqués par une liaison oxygénée radicalaire du type usuel.

Dans une Note précédente ([6]), nous avons pu montrer qu'on peut expliquer le caractère paramagnétique du noir de carbone (raie large χ_1) sans lui attribuer un caractère radicalaire mais en l'assimilant à un semi-conducteur intrinsèque de densité d'états $n(E) = A\,|E|$.

3. *Influence des H. T. T. sur la susceptibilité hyperfréquence* χ_2 *d'un noir de carbone HAF* (*le Philblack* 0) *oxydé.* — Les échantillons ont été chauffés sous vide aux différentes températures de traitement durant 4 h; puis les tubes, scellés sous vide, sont ramenés à la température ambiante, température à laquelle ont été effectuées les mesures de R. P. E. :

1° raie large χ_1 : jusqu'à des températures de traitement d'environ 900°K la forme de la raie ne semble pas être affectée;

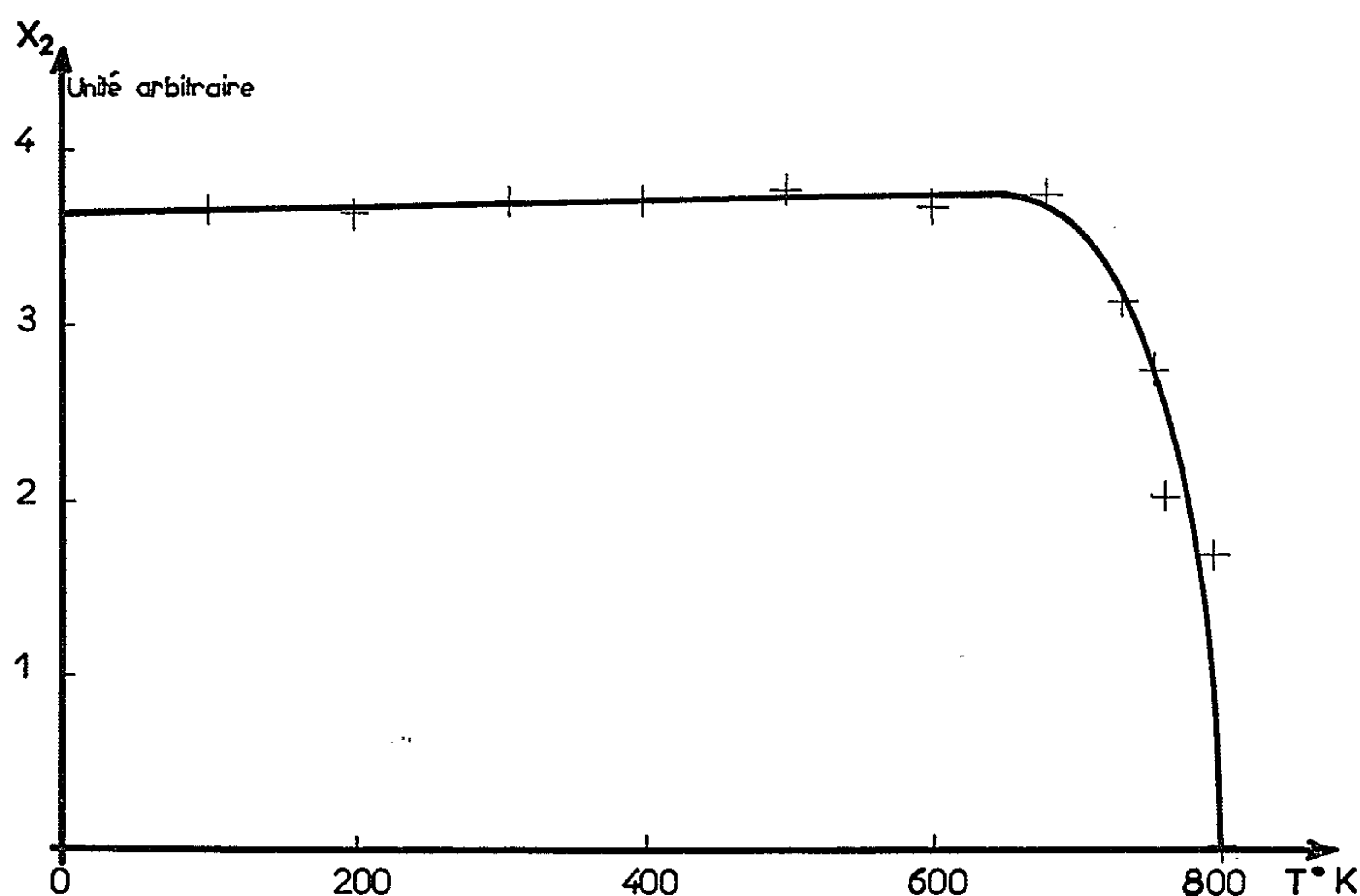


Fig. 1. — Variation de la susceptibilité χ_2 en fonction de H. T. T.

2° raie étroite χ_2 : la forme reste lorentzienne, le facteur g et la largeur de raie ΔH ne varient pas de façon mesurable. La susceptibilité hyperfréquence n'est pas affectée jusqu'à H. T. T. = 730°K puis diminue pour s'annuler à H. T. T. = 800°K (*fig.* 1).

De cette étude nous pouvons conclure que les centres responsables de χ_2 ne sont pas liés à la structure du noir de carbone puisque χ_2 ne disparaît pas à la même H. T. T. que la susceptibilité χ_1 spécifique du noir de carbone.

4. *Variation du facteur g de la susceptibilité hyperfréquence* χ_2 *d'un noir de carbone oxydé en fonction du temps d'oxydation.* — Pour déterminer avec précision les variations de g nous avons placé dans le tube de mesure contenant le noir de carbone à étudier, un charbon de sucre sensible à l'air placé dans un capillaire. Ce corps, dont le $g = 2{,}0023$ strictement,

a été obtenu en chauffant du sucre commercial durant une demi-heure à 500°C puis 3 mn à 725°C.

(Cette méthode de préparation nous a été indiquée par M. le Professeur S. Mrozowski de l'Université de Buffalo, New York).

Ce charbon possède la propriété de donner :

— aucun signal de résonance lorsqu'il est à l'air libre;

— un signal très intense de largeur de raie 0,6 gauss lorsqu'il est dégazé.

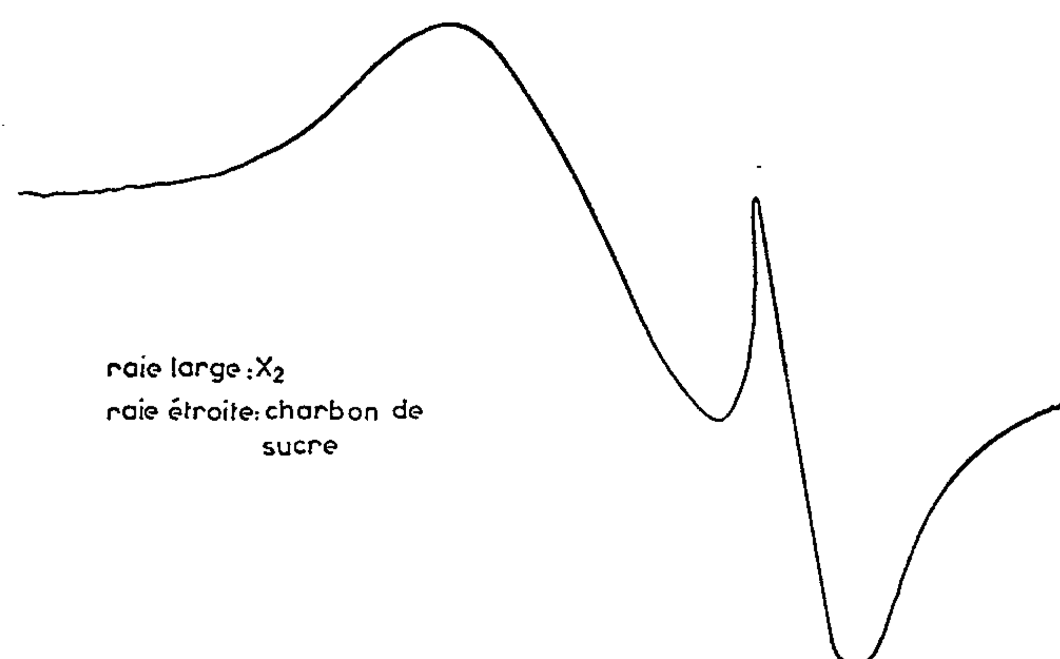


Fig. 2. — Courbe expérimentale.

Une courbe de résonance ainsi obtenue est donnée par la figure 2. La figure 3 montre les variations du g de noirs de carbone HAF (Philblack 0) oxydés à l'acide nitrique en fonction de la durée du traitement d'oxydation. On voit que g augmente avec le temps d'oxydation. Cela nous permet d'affirmer que les contributions orbitales du paramagnétisme des porteurs responsables de χ_2 augmentent avec la durée du traitement d'oxydation.

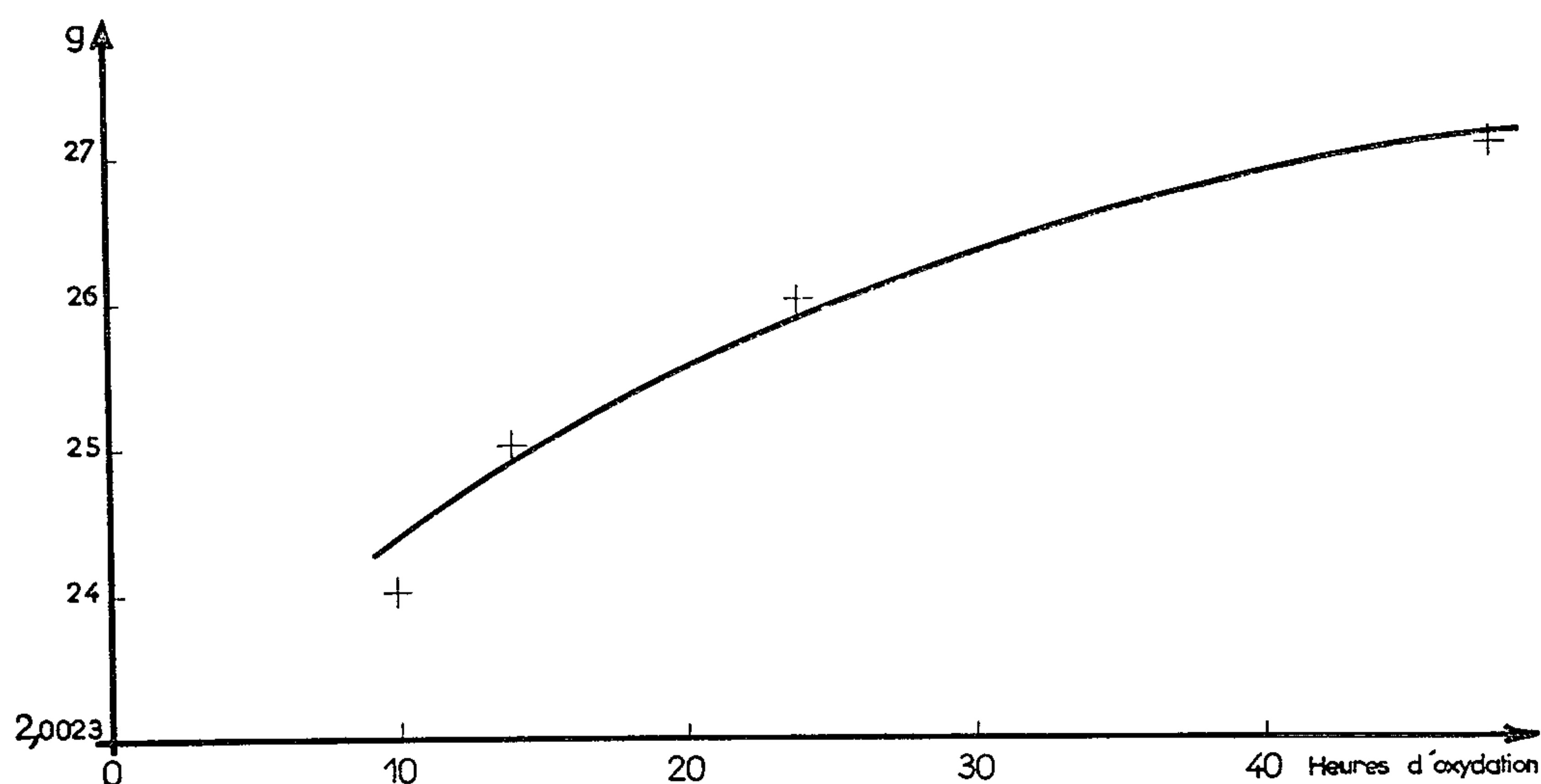


Fig. 3. — Variation du facteur g en fonction du temps d'oxydation (Philblack 0).

5. *Conclusion.* — Nous pouvons, après cette étude, affirmer que :

1° l'apparition de χ_2 est liée à l'action de l'oxygène atomique des oxydants;

2° les centres paramagnétiques responsables de χ_2 ne sont pas des fonctions chimiques oxygénées superficielles du type usuel;

3° il y a apparition par oxydation d'un nouveau type de liaison. Nous pensons que l'oxygène atomique se loge entre les plans graphitiques en liaison résonante avec les carbones voisins.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) A. Charlier, H. Danan et P. Taglang, *R. G. C.*, 41, 1964, p. 423.

(2) A. Charlier et P. Taglang, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3241.

(3) J. B. Donnet, Donnet et J. Lahaye, *R. G. C.*, 41, 1964, p. 97.

(4) E. Papirer, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Strasbourg, 1962.

(5) W. J. Bruin et Th. van der Plas, *R. G. C.*, 41, 1964, p. 83; J. Lahaye, *Thèse Ingénieur-Docteur*, Strasbourg, 1964.

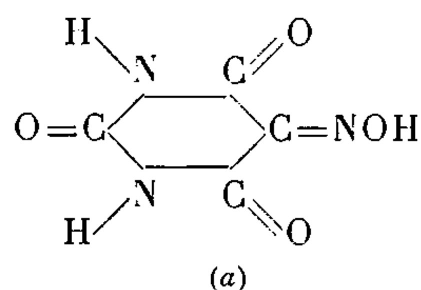
(6) A. Charlier et P. Taglang, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2203.

(Collège Scientifique Universitaire,
rue des Frères-Lumière, Mulhouse, Haut-Rhin.)

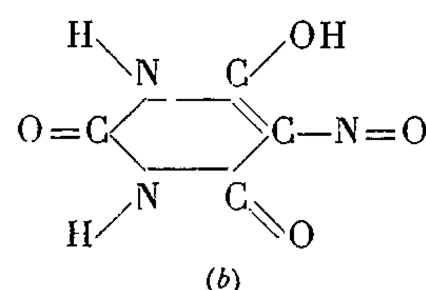
PHYSICOCHIMIE. — *Étude physicochimique de l'acide violurique. Préparation de différents violurates de cuivre.* Note (*) de Mme **Suzanne Valladas-Dubois** et M. **Jean Lemerle**, présentée par M. Georges Champetier.

Calcul d'une troisième constante de dissociation de l'acide violurique. Préparation d'un violurate de cupriammine $(C_4HO_4N_3)\,CuNH_3$, H_2O. Séparation d'un autre composé de l'acide violurique, du cuivre et de l'ammoniaque, plus riche en métal.

L'acide violurique ou acide 5-isonitrosobarbiturique de formule $C_4H_3O_4N_3$ est un hétérocycle possédant une fonction oxime et deux fonctions imine. Il posséderait une configuration tautomère ([1]) entre la forme (*a*) oxime-cétonique et la forme (*b*) nitroso-énolique, c'est cette seconde forme, responsable de la couleur, qui se combinerait aussi bien aux métaux qu'aux bases organiques en donnant des colorations vives et brillantes.



(*a*)



(*b*)

Étude physicochimique de l'acide violurique. — Taylor et Robinson ([2]) ont déterminé deux acidités de l'acide pK_1 4,41, pK_2 9,66, mais Drozdov et Krylov ([3]) ont isolé des violurates trisodique et tripotassique. Nous avons pu préparer le violurate trisodique par action de la solution alcoolique d'acide violurique sur un très grand excès d'alcoolate de sodium, le précipité obtenu étant lavé au dioxanne.

Nous avons cherché d'autres preuves de l'existence de cette troisième acidité. Nous avons fait appel à la potentiométrie, à la spectrophotométrie et à la conductométrie, au cours du titrage de l'acide violurique par NaOH et HCl.

Toutes les mesures, excepté celles de conductométrie, ont été faites sur des solutions maintenues à force ionique constante et égale à 1. Si, dans les courbes de titrage conductométrique par la soude, on observe trois cassures respectivement pour 1, 2, 3 équiv. OH^-/acide violurique, ce qui met ainsi en évidence les trois acidités, les courbes de titrage potentiométrique, elles, ne présentent que deux inflexions (pK_1 4,35, pK_2 9,55 à $\mu = 1$).

Pour retrouver le résultat donné par la conductométrie nous avons fait appel concurremment à des mesures spectrophotométriques.

On a préparé une série de solutions de concentration constante en acide violurique, ajustées à différents pH par action de soude ou d'acide.

Le spectre d'absorption de ces solutions, déterminé de 2 200 à 7 000 Å, change beaucoup avec le pH qu'on a fait varier de 1 à 13,95.

Dans l'ultraviolet, on observe deux points isobestiques pour $\lambda = 2300$ Å et $\lambda = 2800$ Å dans la zone de pH inférieurs à 7.

Dans la région visible, on obtient, pour $\lambda = 5450$ Å, un premier point isobestique dans l'intervalle $7 < \text{pH} < 10,5$ et un second pour $\lambda = 5200$ Å aux $\text{pH} > 10,5$.

L'existence de ces quatre points isobestiques peut s'interpréter en supposant un équilibre, dans chaque domaine de pH, entre deux seules formes absorbantes :

— $\text{pH} < 7$, équilibre entre acide et anion monovalent;

— $7 < \text{pH} < 10,5$, équilibre entre anions monovalent et bivalent;

— $10,5 < \text{pH} < 13,95$, équilibre entre anions bivalent et trivalent.

Ceci est donc une confirmation de l'existence d'une troisième acidité de l'acide violurique, la constante de dissociation correspondante a pu être déterminée d'après les mesures précédentes en traçant, pour $\lambda = 4500$ Å et $\lambda = 5000$ Å, la courbe $\log(I_0/I) = f(\text{pH})$ dans l'intervalle $10,5 < \text{pH} < 13,95$.

Cette courbe présente une inflexion pour $\text{pH} = 13,5$, d'où $\text{p}K_3$ 13,5 à $\mu = 1$.

L'acide violurique, qui est donc triacide, possède des propriétés coordinatives, il complexe les métaux lourds et en particulier le cuivre bivalent ([4]). Pour ce dernier métal, les études n'ont été poursuivies jusqu'à présent que dans un but analytique, aussi avons-nous entrepris la recherche systématique des complexes formés.

Préparation et étude des violurates de cuivre. — Le diviolurate cuivrique, qui se forme en milieu neutre et faiblement acide, se présente sous forme de cristaux verts brillants et correspond à la formule $(C_4H_2O_4N_3)_2$ Cu, $4\,H_2O$ ([5]).

Dans les solutions d'acide violurique et de $CuSO_4$, un excès de soude précipite un composé insoluble. Toutefois, en faisant varier les conditions, les résultats obtenus sont un peu différents. La précipitation d'hydroxyde cuivrique pouvant intervenir, nous avons utilisé, à la place de soude, un excès d'ammoniaque 0,8 N.

Plusieurs préparations ont été faites à partir du mélange équimoléculaire d'acide violurique et de $CuSO_4$ et de mélanges contenant l'acide en excès. Elles ont permis de séparer un composé insoluble qui correspondrait à : 1 mole acide violurique, 1 mole ammoniaque, 1 atome de cuivre; le composé qui a été séché à poids constant sous vide et en présence de P_2O_5 serait un violurate de cupriammine $(C_4HO_4N_3)$ $CuNH_3$, H_2O comme l'indique l'analyse : calculé %, C 19; N 22,10; H 2,40; Cu 25,05; trouvé %, C 19,10; N 22,50; H 4,03; Cu 25,1.

Ce composé est vert brunâtre, amorphe, très peu soluble dans l'eau et les différents solvants.

Dans les mélanges précédents, on observe toutefois la précipitation immédiate d'un second composé qui a été également obtenu dans les

mélanges plus riches en cuivre. Il correspondrait à C 14,5 %; N 16,24 %; Cu 37 %, soit : 1 mole acide violurique, 1 mole ammoniaque, 2 atomes de cuivre.

Les solutions aqueuses de violurate de cupriammine présentent dans l'ultraviolet les maximums d'absorption de l'acide violurique, légèrement décalés vers le visible. Le palier, observé de 3 800 à 4 000 Å, serait dû à l'ion Cu^{2+} complexé, une solution de $CuSO_4$ n'absorbant que dans le rouge.

Le comportement de l'acide violurique comme donneur d'électrons expliquerait le déplacement des différents maximums.

Les propriétés coordinatives de l'acide violurique avec l'ion Cu^{2+} seront à nouveau mises en évidence lors d'une étude des complexes formés en solution qui fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) N. Ghatak et S. Dutt, *J. Indian. Chem. Soc.*, 5, 1928, p. 665.
(2) M. E. Taylor et R. J. Robinson, *Talanta*, 8, 1961, p. 518.
(3) N. S. Drozdov et V. P. Krylov, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 135, 1960, p. 1135.
(4) P. Černý, *Chem. Listy*, 51, 1957, p. 735; M. Ziegler, *Z. Anal. Chem.*, 164, 1958, p. 387; P. A. Leermakers et W. A. Hoffman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5663.
(5) Ce composé, à 4 moles H_2O, a été isolé par Mlle Hamelin qui en détermine actuellement la structure aux rayons X.

(*Laboratoire de Chimie P. C. B. IV, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Transformations dans l'état solide des alliages fer-aluminium de composition comprise entre 20 et 40 at. Al %.* Note (*) de MM. **Lucien Rimlinger, Antoine Pianelli** et **René Faivre**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude a été effectuée par diffraction des rayons X sur des alliages trempés. La solution solide désordonnée α et les structures ordonnées Fe_3Al et FeAl se comportent comme des phases distinctes qui sont en équilibre en un point péritectoïde situé à 546°C, 25,6 at. Al %. Quelques expériences effectuées à l'équilibre, à l'aide d'une chambre de diffraction à haute température, confirment ce résultat.

Les alliages sont préparés soit au four à induction, soit au four à arc, sous une pression d'argon de l'ordre de 500 torrs et en présence d'un getter, à partir de fer électrolytique à 99,94 % et d'aluminium biraffiné à 99,9928 %. Dans ces conditions, la proportion de carbure double Fe_3AlC formé est pratiquement négligeable. L'aluminium est dosé par complexométrie à l'aide d'une solution de sel disodique de l'acide éthylène-diamine-tétracétique. Les lingots sont homogénéisés à 1050°C sous vide. Ce traitement conduit à des microstructures géantes. On remédie à cet inconvénient en préparant, à partir des lingots homogénéisés, une poudre dont les particules sont inférieures à 40 μ. Les traitements thermiques d'homogénéisation et de mise en ordre sont effectués soit sous vide, soit en atmosphère d'hydrogène. La température est réglée à ± 1°C dans l'intervalle 200-600°C. Pour conserver l'état stable à température élevée on fait une trempe à l'eau soit sur la poudre même, soit sur des plaquettes obtenues par frittage.

En utilisant la raie normale (400) comme référence, nous avons étudié le comportement et les intensités des raies de surstructure (111) et (200). C'est le seul couple de raies pratiquement utilisables avec le rayonnement K_α du cobalt. (111) témoigne de l'occupation préférentielle des sites [γ] par des atomes d'aluminium : c'est une raie caractéristique de la structure Fe_3Al (1).

(200) témoigne de l'occupation préférentielle des sites [β] et [γ] par des atomes d'aluminium : c'est une raie commune aux structures FeAl et Fe_3Al (1).

Les observations qualitatives sur la présence ou l'absence des raies (111) et (200) ont été effectuées sur les clichés photographiques fournis par une chambre de Guinier-de-Wolff de 114,5 mm de diamètre en rayonnement monochromatique et focalisé K_α du cobalt. Les mesures des rapports d'intensités I_{111}/I_{400} et I_{200}/I_{400} ont été faites à l'aide d'un gonio-

mètre à compteur associé à un monochromateur à quartz courbe en rayonnement K_α du cobalt. Le compteur utilisé est du type « semi-proportionnel ». La figure 1 représente le diagramme de transformation que nous avons obtenu.

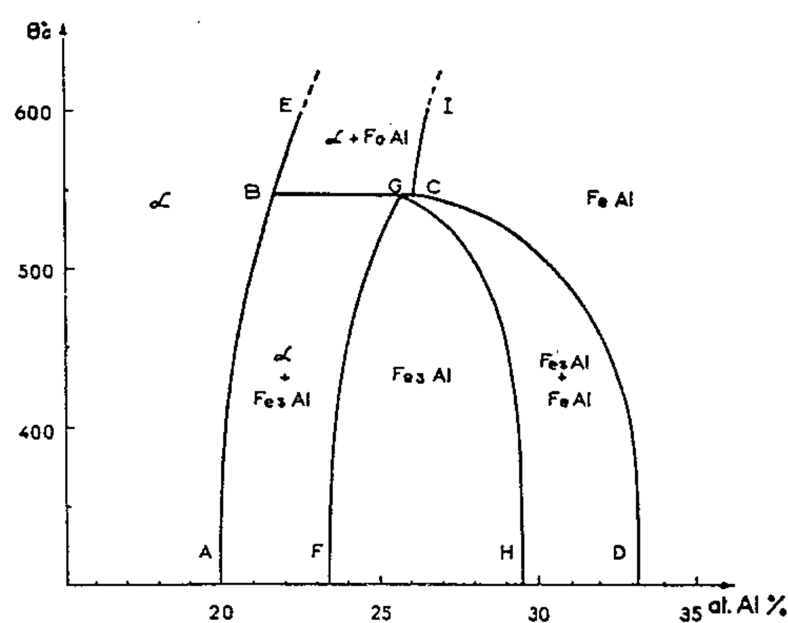


Fig. 1. — Diagramme d'équilibre de l'alliage binaire FeAl dans le domaine des faibles teneurs en aluminium.

Les lignes AB, BC, CD et BE ont été déterminées, par une méthode d'approche systématique, en observant l'apparition ou la disparition des raies de surstructure : (111) et (200) de Fe_3Al pour la ligne AB, (111) de Fe_3Al pour BC et CD, (200) de FeAl pour BE. La preuve de l'existence du palier BC situé à 546°C repose sur l'étude de six alliages

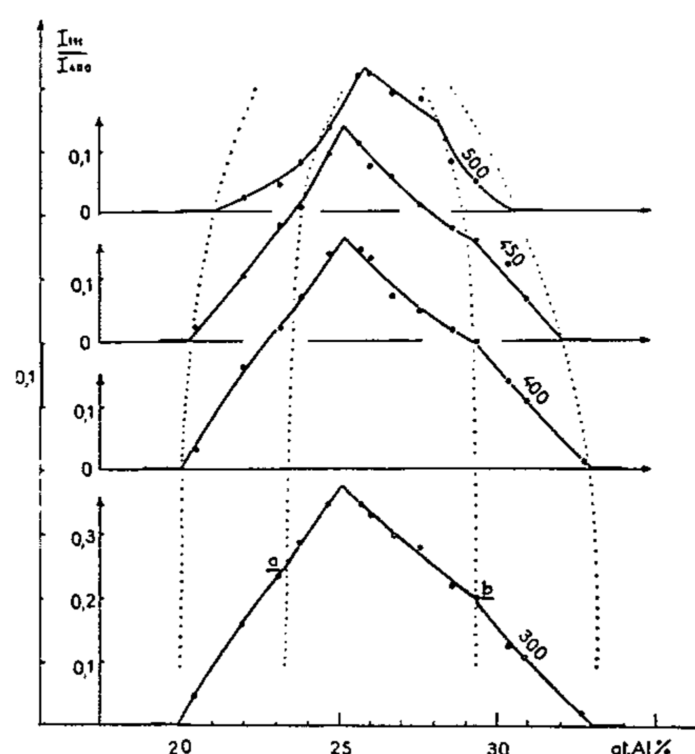


Fig. 2. — Courbes isothermes de variation du rapport d'intensité I_{111}/I_{400} en fonction de la composition pour les températures de 300, 400, 450 et 500°C.,

de composition comprise entre 21,7 et 26,2 at Al %, trempés depuis la température d'équilibre. Nous avons également vérifié l'existence de ce palier en observant, dans des conditions de réversibilité parfaite, la disparition ou l'apparition de la raie (111), caractéristique de Fe_3Al, par chauffage

ou refroidissement lent de l'alliage dans la chambre de diffraction des rayons X aux températures élevées mise au point par l'un d'entre nous [8]. La mauvaise conductibilité thermique des alliages fer-aluminium oblige à

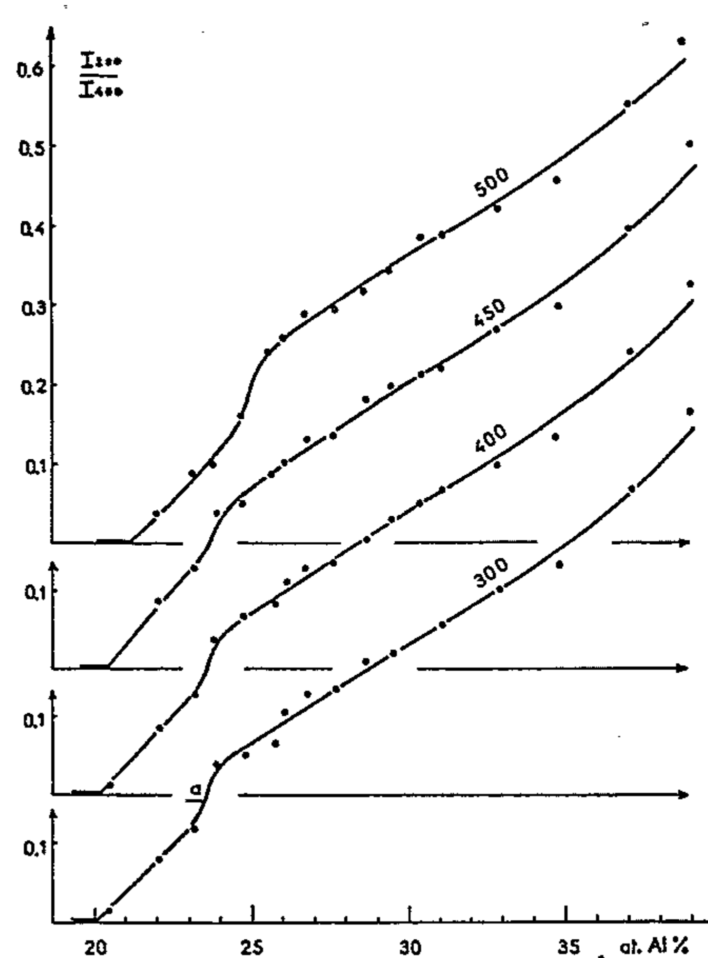


Fig. 3. — Courbes isothermes de variation du rapport d'intensité I_{200}/I_{400} en fonction de la composition pour les températures de 300, 400, 450 et 500°C.

utiliser, comme échantillon, une plaquette de 2 mm d'épaisseur obtenue par frittage de la poudre d'alliage additionnée d'environ 10 % d'argent.

La ligne FG est obtenue en étudiant la variation isotherme des rapports d'intensités I_{111}/I_{400} (*fig.* 2) et I_{200}/I_{400} (*fig.* 3) en fonction de la compo-

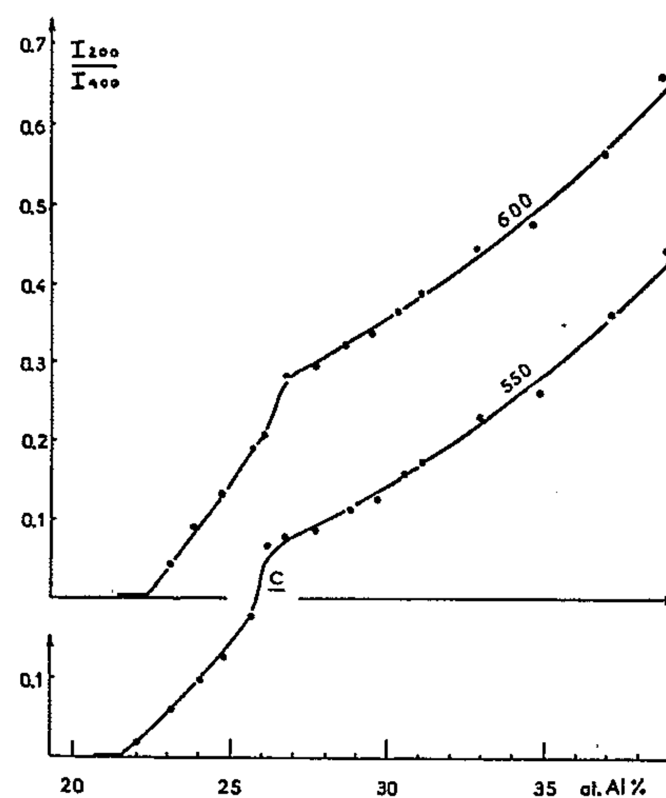


Fig. 4. — Courbes isothermes de variation du rapport d'intensité I_{200}/I_{400} en fonction de la composition pour les températures de 550 et 600°C.

sition des alliages. La disparition de la phase α introduit une discontinuité telle que *a* (*fig.* 2 et 3) dans la loi de variation de ces rapports. De même, l'apparition de la phase FeAl provoque, sur les courbes isothermes de variation du rapport I_{111}/I_{400}, des discontinuités telles que *b* (*fig.* 2) qui permettent de tracer la ligne GH; la disparition de la phase α produit, sur la courbe de variation de I_{200}/I_{400}, des discontinuités telles que *c* (*fig.* 4) qui permettent de tracer la courbe CI. La courbe GH peut être également tracée à partir de discontinuités observées sur des courbes d'analyse thermodilatométrique en température croissante ([9]).

Dans une autre Note, nous complétons cette démonstration de la validité de notre diagramme (*fig.* 1) en montrant, qu'à température constante, les paramètres d'ordre restent constants dans les domaines biphasés $(\alpha) + Fe_3Al$, $(\alpha) + FeAl$ et $Fe_3Al + FeAl$ et varient rapidement avec la composition dans les domaines monophasés Fe_3Al et FeAl.

Ce diagramme est caractérisé, comme celui de Lihl et Ebel ([2]) par un palier péritectoïde qu'on ne retrouve dans aucun des diagrammes obtenus par d'autres méthodes [([3]) à ([6])]. Nous expliquons la courbure de la ligne de transformation que Lawley et Cahn ([7]) trouvent, à la place de ce palier, par l'affaiblissement rapide de la raie (111) de Fe_3Al au voisinage des limites du domaine Fe_3Al. Nous avons observé nous-même ce défaut de sensibilité dans notre chambre de diffraction aux températures élevées.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

([1]) A. J. Bradley et A. H. Jay, *J. Iron and Steel Inst.*, 125, 1932, p. 339.
([2]) F. Lihl et H. Ebel, *Arch. für Eisenhüttenwesen*, 1961, p. 483.
([3]) C. Sykes et H. Evans, *J. Iron and Steel Inst.*, 131, 1935, p. 225.
([4]) A. Taylor et R. M. Jones, *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, p. 16.
([5]) Mc Queen et Kuczinski, *Trans. A. I. M. E.*, 215, 1960, p. 570.
([6]) P. S. Rudman, *Acta Metallurgica*, 8, 1960, p. 321.
([7]) A. Lawley et R. W. Cahn, *J. Phys. Chem. Solids*, 20, 1961, p. 483.
([8]) A. Pianelli et P. Weinland (sous presses).
([9]) G. Grégoire et Sainfort, Communication interne du C. E. A., Poitiers, avril 1964. et L. Rimlinger, Travaux en cours, novembre 1964.

(Laboratoire de Physique de l'État métallique,
Faculté des Sciences et E.N.S.M.I.M., Parc de Saurupt, Nancy
et *Département de Métallurgie du C. E. A.,*
Boîte postale N° 2, *Gif-sur-Yvette.)*

MÉTALLURGIE. — *Sur une nouvelle méthode de préparation de gros cristaux de zirconium.* Note (*) de MM. **Marc Billion** et **Jean-Paul Langeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans le cas d'un zirconium de pureté suffisante, il est possible de préparer de gros cristaux par la méthode de changement de phase : l'isotherme de transformation $\beta \to \alpha$ est déplacé, le long de l'éprouvette, à une vitesse de 1 cm/h. Les cristaux ainsi obtenus possèdent une sous-structure marquée.

L'observation micrographique des barreaux de zone fondue ([3]), nous a permis une remarque très importante : Ils sont constitués de très gros cristaux α allongés selon l'axe des barreaux. Nous avons pu observer un cristal s'étendant sur plus de 3 cm de long, ceci prouve, comme nous l'avions déjà indiqué [([1]), ([2]), ([3])] que les caractères martensitiques de la transformation allotropique $\beta \to \alpha$ ont tendance à s'atténuer et même à disparaître lorsque le zirconium est suffisamment pur et que la vitesse de transformation est suffisamment lente. Il est alors possible de faire croître un cristal α aux dépens de la matrice β, lorsque la transformation est effectuée dans un gradient de températures déplacé lentement, ce qui est le cas de la zone fondue, puisque l'interface correspondant à la transformation $\beta \to \alpha$ suit le déplacement de celui correspondant à la solidification.

Nous avons alors pensé qu'il n'était pas nécessaire de fondre le zirconium et que la méthode de changement de phase utilisée par Lehr [([4]), ([5])], dans le cas du fer et de l'uranium, pouvait être appliquée avec succès au zirconium, dans ces conditions. Le zirconium a été porté à une température maximale de 1000°C. Le vide a été maintenu au-dessous de 10^{-6} torr, afin d'éviter que des traces d'oxyde superficiel puissent servir de germes de cisaillement et l'interface de transformation déplacé à une vitesse de 1 cm/h (par retrait du four). Nous avons ainsi obtenu des cristaux de plusieurs centimètres de long (*fig.* 1) dans le cas de zirconium de haute pureté. Des essais équivalents sur du zirconium Kroll, n'ont pas donné de gros cristaux.

Cette méthode vient d'ailleurs d'être également préconisée par Wilson ([6]). Cet auteur l'applique au zirconium Van Arkel et même, avec quelques difficultés, au zircaloy 2. On peut penser qu'il y a dans ce second cas, une purification importante des impuretés métalliques lors du traitement effectué à 1400°C, sous un vide inférieur à 2.10^{-7} torr : nous avons en effet déjà signalé la sublimation du fer dans ces conditions ([7]).

Wilson qualifie de « raisonnable » la perfection des cristaux obtenus. Nous avons personnellement constaté qu'ils étaient très imparfaits, comme

tous les cristaux obtenus par changement de phase... ils possèdent une sous-structure marquée, visible en micrographie (*fig.* 2). Les sous-blocs prennent des teintes légèrement différentes pour une certaine position de la platine, lors de l'examen en lumière polarisée, et il y a déflection



Fig. 1. — Macrographie de gros cristaux de zirconium obtenus par changement de phase (G × 4).

des macles lorsqu'elle traversent les sous-joints. Les diagrammes de Laüe correspondants présentent un astérisme notable des taches de diffraction, qui sont étalées sur plusieurs degrés (*fig.* 3). Si l'on opère un balladage



Fig. 2. — Sous-structure dans les cristaux de zirconium obtenus par changement de phase. Lumière polarisée (G × 110).

de l'échantillon (sur 3 cm), pendant la pose du cliché, on peut constater que la désorientation à grande distance, est du même ordre de grandeur que celle observée localement. Ceci est d'ailleurs conforme aux observations faites dans le cas du fer et de l'uranium. Cette imperfection prouve d'ailleurs que la croissance se fait bien au cours de la transformation $\beta \rightarrow \alpha$

et non au cours du maintient à haute température en phase α, dans la région déjà transformée. Nous retrouverions la méthode que nous avons préconisée précédemment [(3), (8), (9)] et où les cristaux sont parfaits.

Fig. 3. — Diagramme de Laüe relatif à un monocristal obtenu par changement de phase.

Le cristal correspondant au diagramme de Laüe présenté, a une orientation telle que le plan de sa surface soit voisin du plan $(03\bar{3}1)$. Sa dureté, sous une charge de 300 g est de 55 kg/mm². Un monocristal de zirconium Kroll, ayant même orientation, a une dureté de 90 kg/mm² (10).

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) J.-P. Langeron et P. Lehr, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1734.
(2) J.-P. Langeron et P. Lehr, *Mém. Sc. Rev. Met.*, 56, 1959, p. 307.
(3) J.-P. Langeron, *Thèse* (*Ann. Chim.*, 1964) (sous presse).
(4) P. Lehr, Rapport C. E. A. n° 800, 1958.
(5) P. Lehr et J.-P. Langeron, *Rev. Mét.*, 55, 1958, p. 829.
(6) J. C. Wilson, Rapport O. R. N. L. n° 3470.
(7) J.-P. Langeron, *Colloque international sur les propriétés physiques et chimiques des Métaux de très haute pureté*, Paris, 1959, C. N. R. S., 1960, p. 229.
(8) J.-P. Langeron et P. Lehr, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 151.
(9) J.-P. Langeron et P. Lehr, *Rev. Mét.*, 55, 1958, p. 901.
(10) A. Sayyar, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1963.

(Centre d'Études de Chimie Métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine.)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Ajustement du liquidus et du solidus dans l'établissement expérimental d'un diagramme de phases.* Note (*) de M. **Albert Ferrier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Sur des hypothèses thermodynamiques simples, l'ajustement proposé permet de calculer l'incertitude des courbes lissées en fonction des incertitudes expérimentales. Il est possible d'évaluer la cohérence des résultats, avec la chaleur de fusion du solvant.

La représentation graphique continue d'une limite de phase connue par une suite discontinue d'observations, entachées chacune d'une erreur expérimentale accidentelle, est généralement établie par un lissage à vue. Cette pratique interdit une estimation de l'incertitude attachée au tracé dont l'expression analytique reste ignorée. Une recherche de cohérence entre le tracé du liquidus et du solidus (au voisinage du solvant pur) et la chaleur de fusion du solvant A du système binaire A-B s'avère alors difficile [1]. En vue de traiter objectivement toutes les mesures, d'évaluer l'incertitude des tracés et d'introduire ces informations dans un calcul thermodynamique, nous avons recherché une expression analytique satisfaisante.

L'ajustement sur une expression linéaire est apparemment le plus simple, mais il peut être compatible avec la disposition des points dans le plan température-concentration, sans être pour autant le meilleur ajustement possible. En effet, considérons la relation existant sur l'isotherme T, entre les fractions molaires (N_l au liquidus et N_s au solidus) de coefficients d'activité respectifs γ_l et γ_s, et la chaleur de fusion ΔH du solvant (*fig.* 1)

$$\frac{d\left[\operatorname{Log}\frac{N_s\gamma_s}{N_l\gamma_l}\right]}{d\left(\frac{1}{T}\right)}=\frac{\Delta H}{R},$$

soit T_0 la température de fusion du solvant ($T = T_0$ pour $N_s = N_l = 1$) et pour simplifier considérons le cas où $\gamma_s/\gamma_l = \text{Cte}$ entre T_0 et T. Si nous choisissions de représenter le liquidus et le solidus par des relations linéaires, la relation précédente s'écrirait :

$$\frac{d\left[\operatorname{Log}\frac{1-a(T_0-T)}{1-b(T_0-T)}\right]}{d\left(\frac{1}{T}\right)}=\frac{\Delta H}{R}.$$

Choisir des expressions linéaires pour représenter le liquidus et le solidus équivaudrait à admettre implicitement que la chaleur de fusion du solvant est une fonction de la température.

Nous avons retenu les hypothèses thermodynamiques les plus simples concernant une mole de solvant A, du binaire A-B, dans l'intervalle de température T_0 à T :

1° Constance des coefficients d'activité $\gamma_s = \gamma_l = 1$;

2° Constance des chaleurs de dissolution $\Delta H_{diss.s}$ et $\Delta H_{diss.l}$;

3° Constance des entropies de dissolution $\Delta S_{diss.s}$ et $\Delta S_{diss.l}$.

Dans ces conditions, lorsque 1 mole du solvant A passe en solution solide jusqu'à la fraction molaire N_s, la pression de vapeur en équilibre avec le solvant passe de la pression P_s à la pression $N_s P_s$. La variation d'enthalpie libre de cette mole de solvant a pour valeur :

$$\mathrm{RT\,Log}\frac{N_s P_s}{P_s} = \Delta H_{diss.s} - T\,\Delta S_{diss.s},$$

d'où, entre T_0 et T

$$\mathrm{Log}N_s = \frac{\Delta H_{diss.s}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right), \qquad \text{car } N_s = 1 \text{ pour } T = T_0.$$

Un raisonnement semblable nous permettra d'écrire

$$\mathrm{Log}N_l = \frac{\Delta H_{diss.l}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right).$$

La chaleur de fusion peut être alors exprimée sous la forme suivante :

$$\Delta H = \frac{RT_0}{\log e}(\alpha - \beta), \qquad \text{avec } \alpha = -\frac{T}{T_0 - T}\log N_l \quad \text{et} \quad \beta = -\frac{T}{T_0 - T}\log N_s.$$

En appliquant les relations précédentes à une fraction molaire N, prise aux deux températures T_l et T_s pour lesquelles $N_l = N_s = N$, on peut écrire

$$\alpha = -\frac{T_l}{T_0 - T_l}\log N \qquad \text{et} \qquad \beta = -\frac{T_s}{T_0 - T_s}\log N,$$

d'où

$$\Delta H = -RT_0^2\frac{\log N}{\log e}\,\frac{T_l - T_s}{(T_0 - T_l)\,[(T_0 - T_l) + (T_l - T_s)]}.$$

Cette dernière relation permet de calculer la chaleur de fusion du solvant (ΔH) à partir de la connaissance de son point de fusion (T_0) et, d'un seul échantillon (de fraction molaire en soluté $M = 1 - N$) pour lequel on mesure l'abaissement de température du liquidus ($T_0 - T_l$) et la différence de température entre le liquidus et le solidus ($T_l - T_s$).

Lorsque la fraction molaire M du soluté B tend vers zéro, l'erreur attachée à cette unique détermination tend vers

$$\frac{d\Delta H}{\Delta H} \simeq -\frac{1}{M}\left[dM + \frac{\alpha + \beta}{T_0 \log e}d(T_0 - T_l)\right] + \frac{\beta}{\alpha}\,\frac{d(T_l - T_s)}{T_l - T_s}.$$

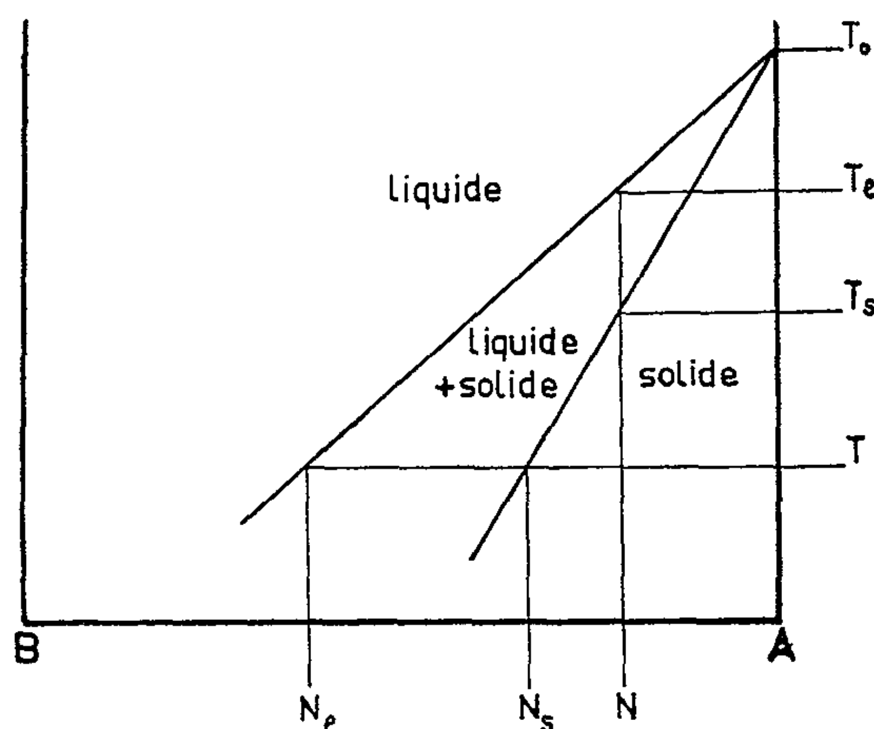
L'application de ce calcul à un système comme Fe-Nb (²), pour lequel

$$\frac{\alpha + \beta}{T_0 \log e} \simeq 0{,}009 \qquad \text{et} \qquad \frac{\beta}{\alpha} = 0{,}26,$$

montre que pour obtenir $d\,\Delta H/\Delta H \leqq 0{,}02$ il faut réaliser, à la concentration $M = 0{,}03$ mole,

$$dM \leqq \pm\, 0{,}000\,15 \text{ mole}; \qquad d(T_0 - T_l) \leqq \pm\, 0{,}15^\circ C; \qquad \frac{d(T_l - T_s)}{T_l - T_s} \leqq \pm\, 0{,}035.$$

La dernière condition est réalisable au moyen de l'analyse magnétique [(2), (3)]. Les deux premières conditions ne sont pas facilement obtenues par l'analyse chimique et l'analyse thermique différentielle sur un unique échantillon d'une centaine de grammes. Seule une répétition des observations permet de réduire l'erreur accidentelle de la valeur moyenne; par exemple, si les erreurs réelles sont 7 fois plus grandes [$dM = \pm\, 0{,}001$ mole et $d(T_0 - T_l) = \pm\, 1^\circ C$], il faudra 7^2 déterminations, soit donc 49 mesures chimiques et thermiques pour vérifier la chaleur de fusion à $\pm\, 2\,\%$ près.



Dans le cas de deux populations de résultats, concernant respectivement le tracé du liquidus et celui du solidus, il est intéressant d'estimer statistiquement la valeur des paramètres α et β, caractéristiques du domaine à deux phases (liquide + solide) du système étudié. Le mode d'ajustement doit tenir compte de l'importance relative des erreurs, laquelle varie avec la méthode d'expérimentation, l'intervalle de concentration et la courbe considérés. Voici quelques exemples simples :

1° $(T_0 - T_l)$ et $(T_0 - T_s)$ sont les variables mesurées, et les conditions d'expérimentation permettent d'attribuer un même poids aux n valeurs α_i et β_i de α et β, on a

$$\alpha_i = \left[1 - \frac{T_0}{(T_0 - T_l)_i}\right] \log N_{l_i}, \qquad \beta_i = \left[1 - \frac{T_0}{(T_0 - T_s)_i}\right] \log N_{s_i},$$

$$\bar{\alpha} = \frac{\sum \alpha_i}{n} \quad \text{et} \quad \bar{\beta} = \frac{\sum \beta_i}{n};$$

2° $(T_0 - T_l)$, ou $(T_0 - T_s)$, est la variable mesurée et le terme essentiel d'erreur accidentelle est l'incertitude de composition (hétérogénéité,

échantillonnage, analyse). On considère alors l'erreur sur log N_l aléatoire dans tout le domaine étudié et l'ajustement consiste à rechercher, par la méthode des moindres carrés, la valeur α' la plus probable de α, dans l'équation linéaire

$$-\log N_l = \alpha \frac{T_0 - T_l}{T_0 - (T_0 - T_l)};$$

3° $(T_l - T_s)$ est la variable mesurée et une estimation α' de α est connue par un ajustement préalable du liquidus. Si toutes les n valeurs β_i de β ont un même poids, on peut écrire

$$\beta_i = \frac{\log N_{s_i}}{1 + \dfrac{1}{\dfrac{(T_l - T_s)_i}{T_0} - \dfrac{\alpha'}{\alpha' - \log N_{s_i}}}} \quad \text{et} \quad \bar{\beta} = \frac{\sum \beta_i}{n}.$$

Dans ces trois exemples, l'estimation de la variance est facile et l'examen de la distribution des écarts permet d'estimer la probabilité d'une différence systématique avec le modèle proposé :

$$M_l = 1 - N_l = 1 - 10^{\alpha\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)} \quad \text{et} \quad M_s = 1 - N_s = 1 - 10^{\beta\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)}.$$

Si certaines déterminations expérimentales servent simultanément à l'estimation de α et de β, l'estimation de la variance de ΔH, fonction linéaire de $\alpha - \beta$, devient délicate. D'autre part, lorsque le nombre de mesures, chimiques ou thermiques, n'est pas le même pour tous les échantillons, le choix du mode de dépouillement valable est plus complexe.

Ces méthodes ont convenu à l'établissement du diagramme Fe-Nb entre 0 et 12 % de Nb (2); elles ont permis de vérifier ΔH avec une erreur aléatoire moitié moindre que l'erreur systématique introduite par un ajustement linéaire; d'autres systèmes sont à l'étude.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) A. Ferrier, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 104.
(2) A. Ferrier, E. Übelacker et E. Wachtel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5424.
(3) E. Wachtel et G. Urbain, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2382.

(*Département Chimie physique,*
Institut de Recherches de la Sidérurgie,
185, *rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *La polymérisation de l'indène en solution dans le chlorure de méthylène par le tétrachlorure de titane et le problème de la cocatalyse par l'eau.* Note (*) de MM. **Hervé Cheradame** et **Pierre Sigwalt**, transmise par M. Georges Champetier.

Si l'on ajoute de l'indène après une polymérisation partielle de l'isobutène, on observe seulement une faible polymérisation. On ne peut cependant pas conclure que l'eau est un cocatalyseur dans le cas de l'indène, car pour les homopolymérisations de ce dernier dans des conditions de grande pureté, la présence d'eau est sans influence notable sur la vitesse de polymérisation et sur la masse moléculaire du polymère formé.

Une méthode originale, destinée à prouver l'intervention d'un cocatalyseur en polymérisation cationique, a été utilisée par Plesch et coll. ([1]). Elle consiste à procéder à la polymérisation préalable d'isobutène dans le mélange réactionnel. On observe (si les températures ne sont pas trop basses) une conversion partielle du monomère, attribuée à la consommation du cocatalyseur (eau) dans les réactions de terminaison. Si l'on ajoute alors un second monomère anhydre, comme le styrolène, il se produit aussi une conversion partielle (copolymérisation) qui consomme la faible quantité d'eau introduite avec le styrolène. Si l'on polymérise le styrolène sans polymérisation préalable d'isobutène, la conversion est totale, et ceci est attribué à l'importance beaucoup moins grande dans ce cas de réactions de terminaison consommant l'eau. La conversion partielle dans le cas des deux additions successives d'isobutène et de styrolène conduit ces auteurs aux conclusions suivantes : l'eau est un cocatalyseur dans la polymérisation du styrolène par $TiCl_4$, en solution dans le chlorure de méthylène; le chlorure de méthylène n'est pas un cocatalyseur; divers halogénures d'alcoyle (dichloro-1.1 éthane, dichloro-1.2 éthane, chlorure d'isopropyle) ([2]) qui ne provoquent pas la polymérisation lorsqu'on les ajoute au mélange, ne sont pas des cocatalyseurs.

L'intervention d'un cocatalyseur a parfois été mise en doute, tout au moins en ce qui concerne la polymérisation de monomères particulièrement réactifs en polymérisation cationique, comme l'α-méthylstyrolène ([3]), pour lequel a été envisagé un amorçage par simple réaction entre l'initiateur et le monomère.

Nos études préalables sur la polymérisation cationique de l'indène ([4]) nous ont amenés à nous intéresser au problème de la cocatalyse dans ce cas. Nous avons procédé à un certain nombre d'expériences comparatives avec l'α-méthylstyrolène ([5]) et avec l'indène. L'avantage de l'α-méthylstyrolène est qu'il peut être purifié plus complètement que l'indène et, en particulier, on peut prouver qu'il a été rendu parfaitement anhydre en le purifiant sur ses propres carbanions ([5]). Par contre, les vitesses de polymérisation sont beaucoup plus grandes dans le cas de l'α-méthylstyrolène et sont plus

difficiles à mesurer avec une bonne précision par la méthode de l'élévation de température ([6]). La réactivité de l'indène en polymérisation cationique est intermédiaire entre celles du styrolène et de l'α-méthylstyrolène et les vitesses de réaction peuvent être évaluées facilement par cette méthode.

Méthode expérimentale. — Elle est analogue à celle décrite dans notre Note précédente ([7]). Les purifications du monomère, du solvant et du catalyseur, séchés pour terminer sur des films de sodium, sont réalisées dans des appareils entièrement scellés préalablement dégazés sous vide poussé. Il en est de même pour l'appareil de polymérisation, qui est, en outre, lavé avec du solvant sec.

L'indène est purifié au préalable par l'intermédiaire de son dérivé sodé, obtenu par réaction avec l'amidure de sodium ([8]). Il contient toujours quelques millièmes d'indane. Il est ensuite séché sur hydrure de calcium et sur plusieurs films de sodium. Ceci peut, éventuellement, augmenter un peu la proportion d'indane présent. (Le sodium réagit lentement avec l'indène en donnant de l'indénylsodium et un dégagement d'hydrogène.) Des purifications de l'indène avec le butyl-lithium (qui donne de l'indényl-lithium et du butane) ont donné des résultats analogues.

L'isobutène utilisé est le monomère « pure grade » de Phillips Petroleum, contenant au minimum 99 % d'isobutène.

Les vitesses initiales de polymérisation ont été évaluées d'après la pente initiale des courbes de variation de la température en fonction du temps. Dans les expériences sur l'homopolymérisation de l'indène, elles étaient de l'ordre de 4°/s alors que l'appareil peut enregistrer des vitesses de l'ordre de 20°/s. Les conditions n'étaient pas adiabatiques, mais l'erreur résultante sur les pentes initiales est très faible. L'agitation magnétique du mélange était réalisée à vitesse constante contrôlée.

Résultats expérimentaux. — Deux types d'expériences ont été réalisés : polymérisation de l'indène après une prépolymérisation d'isobutène, et homopolymérisation de l'indène.

Expérience I. — On effectue la prépolymérisation, dans le chlorure de méthylène à — 72°, de 1,05 mole/l d'isobutène par 2.10^{-3} mole/l de $TiCl_4$. Le dégagement de chaleur est très faible, indiquant une conversion de quelques pour-cent. On introduit ensuite, sous agitation, de l'indène liquide (correspondant à une concentration de 0,77 mole/l) à la température ordinaire, dans le mélange à — 72°. (Il n'est pas possible d'ajouter l'indène refroidi car son point de fusion est de — 2°C.) On observe une dissolution instantanée de l'indène, avec un changement de coloration (passant du jaune pâle à l'orangé). L'élévation de température est due à la fois à l'introduction de l'indène et à la réaction éventuelle et ne permet pas de déceler cette dernière. Un échantillon de la solution est introduit dans un second compartiment refroidi à la même température, puis est séparé du corps principal par scellement.

La réaction est interrompue après 10 mn dans le corps principal et 56 mn dans le deuxième compartiment par addition d'une solution de méthanol. Le rendement global est de 10 % (dont 9 % dans le corps principal, ce qui est dû à l'insolubilité de la plus grande partie du polyisobutène à cette température).

Expérience II. — Une expérience analogue (avec 1 mole/l d'isobutène, 0,76 mole/l d'indène et 10^{-3} mole/l de $TiCl_4$) a été réalisée dans l'intention d'effectuer des mesures spectroscopiques sur les mélanges. Dans ce but, on a effectué deux prises qui ont été refroidies dans l'azote liquide (ainsi que le corps principal), pour réaliser les scellements sous vide. Bien que la prépolymérisation ait encore été peu importante, le rendement global en polymère isolé en fin d'expérience est de 100 %. Remarquons que des résultats analogues ont été obtenus par nous dans le cas où l'indène est remplacé par l'α-méthylstyrolène.

La post-polymérisation observée dans l'expérience II a tout d'abord été attribuée à une réaction lente, selon un mécanisme différent de la polymérisation rapide, mais nous pensons maintenant qu'elle pourrait être assez rapide et liée à un abaissement de température du système. En effet, dans l'expérience I, où la température a été maintenue constante, on ne constate pas de post-polymérisation après 56 mn. Ces résultats sont donc comparables à ceux obtenus dans le cas de la polymérisation partielle de l'isobutène [7].

D'autre part, des homopolymérisations de l'indène en solution dans le chlorure de méthylène ont été réalisées à diverses températures. Le rendement est quantitatif, même lorsque la présence d'eau est réduite au minimum. Des résultats très voisins ont été obtenus dans le cas de l'α-méthylstyrolène : conversion totale en absence de prépolymérisation d'isobutène; conversion partielle si l'on a effectué une prépolymérisation; possibilité de post-polymérisation.

Nos résultats sont donc analogues à ceux obtenus par Plesch dans le cas de la polymérisation du styrolène, exception faite de la post-polymérisation qu'il est difficile d'expliquer en faisant appel à la cocatalyse par l'eau. En effet, cette post-polymérisation peut être totale et il est peu vraisemblable que des quantités d'eau suffisantes soient présentes dans l'appareil alors que les conversions partielles étaient faibles. Un effet inhibiteur du prépolymère ne peut être absolument exclu, mais rendrait difficilement compte de la post-polymérisation [7].

Le deuxième type d'expérience est relatif à l'homopolymérisation de l'indène, en présence de quantités d'eau variables. Les polymérisations ont, par exemple, été réalisées à — 72°C, avec une concentration en indène de 0,76 mole/l et en $TiCl_4$ de 3.10^{-3} mole/l. Une première expérience, réalisée avec la quantité d'eau minimale (probablement inférieure à 10^{-5} mole/l), une seconde avec 3.10^{-4} mole/l d'eau et une troisième avec une quantité d'eau supérieure à 3.10^{-3} mole/l, ont donné des résul-

tats voisins (les différences sont inférieures à 20 %), aussi bien pour les masses moléculaires des polymères obtenus que pour les vitesses initiales de polymérisation. Nous avons montré par ailleurs que la masse moléculaire est indépendante de la concentration en $TiCl_4$ dans ce domaine de concentrations ([4]). Il est difficile d'imaginer un mécanisme faisant intervenir l'eau comme cocatalyseur et pour lequel les polymérisations seraient pratiquement insensibles à une telle variation de sa concentration. Il nous paraît donc plus simple d'admettre que l'eau ne joue pas de rôle cocatalytique dans le cas de la polymérisation de l'indène à — 72°C par le tétrachlorure de titane, dans le chlorure de méthylène. Nous ne pouvons toutefois, pour l'instant, exclure un rôle cocatalytique du solvant.

Pour résoudre ce problème il faudrait réaliser une expérience analogue à celle effectuée dans le cas de l'isobutène ([7]), c'est-à-dire effectuer en absence de solvant une polymérisation de l'isobutène conduisant à une conversion partielle, puis ajouter l'indène. Si la conversion est aussi partielle, on procédera à la distillation du mélange des réactifs dans un deuxième compartiment. En cas de conversion totale (comme on l'observe avec l'isobutène seul) dans ce deuxième compartiment, nous pensons qu'on pourra conclure à la possibilité de la non-intervention d'un cocatalyseur dans le cas de la polymérisation de l'indène par $TiCl_4$ à basse température.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

([1]) W. R. Longworth et P. H. Plesch, *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Wiesbaden, 1959, Com. III-A-11.
([2]) W. R. Longworth, P. H. Plesch et P. P. Rutherford, *Proc. Chem. Soc.*, 1960, p. 68.
([3]) A. R. Gantmakher, S. S. Medvedev et E. B. Lyudvig, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 127, 1959, p. 97.
([4]) P. Sigwalt, *J. Pol. Sc.*, 52, 1961, p. 15.
([5]) P. Sigwalt et H. Cheradame (à paraître).
([6]) R. H. Biddulph et P. H. Plesch, *Chem. Ind.*, 1959, p. 1482.
([7]) H. Cheradame et P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4273.
([8]) R. Weissgerber, I. Bkouche-Waksman et P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 680.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Faculté des Sciences de Paris, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Photoréticulation de polyacroléines linéaires préparées par voie anionique.* Note (*) de MM. **Jean Golé** et **Henri Calvayrac**, présentée par M. Georges Champetier.

Les polyacroléines préparées par voie anionique et soumises en solution à l'irradiation d'une lampe à vapeur de mercure, en présence d'un sensibilisateur généralement carbonylé, conduisent en des temps plus ou moins longs à des polymères totalement insolubles dans les solvants organiques. Différents facteurs affectant la vitesse de gélation ont été étudiés.

Dès 1937 Blacet, Fielding et Roof [1] ont décrit la polymérisation photochimique de l'acroléine et proposé un mécanisme faisant intervenir des radicaux libres. Cette réaction peut être sensibilisée par le β-naphtol comme l'a montré Adelson [2]. Les photopolymères sont des produits peu solubles à structure tétrahydropyranique avec des pontages par fonctions acétals.

Depuis l'acroléine a été diversement polymérisée, les derniers polymères en date étant ceux préparés par voie anionique par R. C. Schulz, Passmann et coll. [[3], [4]]. On sait que les polymères obtenus sont linéaires et renferment de 20 à 70 % de doubles liaisons par mole, proportion variable avec la nature et la concentration de l'initiateur. Les auteurs précédents ont pu d'ailleurs établir par spectrographie infrarouge la présence dans la chaîne de polyacroléine de groupements vinyliques. De ce fait les polymères précédents sont relativement peu stables et Schulz signale leur insolubilisation par exposition à l'air ou par chauffage. Tenant compte de cette particularité, nous nous sommes proposés d'étudier plus spécialement la possibilité de réticulation par voie photochimique de tels polymères.

Les polyacroléines sont préparées en solution dans le tétrahydrofuranne en utilisant le naphtalène-sodium comme initiateur [3] à raison de 1 % par mole de monomère. L'opération est conduite à — 55°C et l'on arrête la réaction lorsque le taux de conversion atteint 75 à 80 %. Nous préconisons pour stabiliser le polymère en solution l'adjonction de N-phényl β-naphtylamine qui s'est avérée plus efficace que l'hydroquinone.

Nous avons mis en évidence la photoréticulation des polyacroléines ainsi préparées en procédant comme il est indiqué ci-après. Les polyacroléines sont précipitées dans l'hexane de façon à éliminer l'inhibiteur radicalaire, puis filtrées sur buchner en gardant toujours un niveau de liquide suffisant pour éviter le contact de l'air. Le polymère est séché sous vide pendant 24 h dans un dessiccateur préalablement purgé à l'azote, puis remis en solution dans le tétrahydrofuranne, le diméthylformamide ou le toluène. Ces solutions sont sensibilisées par l'un des composés énumérés ci-dessous puis exposées à une source de rayons ultraviolets. Celle-ci est constituée par une lampe à vapeur de mercure haute pression,

à ampoule de quartz, d'une puissance de 90 W. La distance entre les deux électrodes est de 3 cm. Les solutions de polyacroléine sont placées à hauteur de l'arc, à 12 cm de celui-ci, dans des tubes à essais de 1,6 cm de diamètre, bouchés à l'émeri. Au bout d'un temps variable d'exposition le contenu du tube est entièrement gélifié et les polymères ainsi traités se sont avérés insolubles dans tous les solvants organiques essayés. Les points de gel ont été déterminés, en traçant la courbe donnant, en fonction de la durée d'exposition, le temps de chute de billes normalisées dans les solutions de polyacroléine, puis en menant l'asymptote à cette courbe.

Bien que les solutions de polyacroléine présentent au voisinage du point de gel une thixotropie élevée, les courbes de gélation montrent avec la plupart des sensibilisateurs un point anguleux suffisamment net pour que cette détermination demeure valable. Nous avons consigné dans le tableau ci-après quelques résultats en fonction de divers sensibilisateurs, les polyacroléines étant en solution à 10 %.

Sensibilisateur.	[c] (%).	Solvant.	Plastifiant. (*).	Temps d'exposition en minutes pour parvenir au point de gel. Ultraviolet moyen (quartz).	Proche ultraviolet (verre).	Visible (λ = 4 360 Å.)
Benzaldéhyde	10	THF	Néant	120	220	Pas de gélation
Acétophénone	»	»	»	145	275	»
Benzophénone	»	»	»	365	–	»
Aldéhyde anisique	»	»	»	450	–	»
Benzoïne	»	»	»	700	–	»
PTB	»	»	»	750	–	»
Biacétyle	»	»	»	845	–	»
Acide anthraquinone-	»	»	»		–	»
2.6 sulfonique	»	»	»	1 440	–	»
β-naphtol	»	»	»	>2 000	–	»
Azobisisobutyronitrile	»	»	»	»	–	»
p-nitraniline	»	»	»	Pas de gélation	–	»
m-dinitrobenzène	»	»	»	»	–	»
p-nitrophénol	»	»	»	»	–	»
Acétophénone	10	THF	Néant	145	–	–
	»	Toluène	»	1 100	–	–
	»	DMF	»	4 080	–	–
Benzaldéhyde	»	THF	»	120	–	–
	»	Toluène	»	1 140	–	–
	»	DMF	»	4 915	–	–
PTB	»	THF	»	750	–	–
	»	Toluène	»	5 700	–	–
	»	DMF	»	Microgélation	–	–
Acétophone	10	THF	Butycarbitol	405	–	–
	»	»	Cellosolve	555	–	–
	»	»	Polyéthylène-glycol	660	–	–

(*) 5 ml de solution à 10 % dans le THF.

On remarquera :

a. que les sensibilisateurs carbonylés semblent les plus efficaces;

b. que la réticulation induite photochimiquement n'a lieu qu'aux courtes longueurs d'onde;

c. que le même sensibilisateur peut provoquer la gélation dans des temps très différents suivant le solvant ou le plastifiant en présence, ce qui implique que la constante de transfert de ceux-ci intervient dans l'expression de la vitesse de réticulation.

Pour un même sensibilisateur (acétophénone) nous avons mesuré en fonction de sa concentration [I] le temps nécessaire pour parvenir au point de gel.

	[I] (%).								
	0.	1,66.	3,33.	5.	6,66.	8,34.	10.	11,7	13,3.
$\sqrt{[I]}$	0	1,28	1,82	2,24	2,58	2,88	3,16	3,42	3,65
t (mn)	1390	330	240	190	160	150	145	140	140
$10^3 \times \frac{1}{t}$ (mn^{-1})	0,72	3,03	4,17	5,26	6,26	6,77	6,90	7,15	7,15

Quand on trace les courbes $1/t = f([I])$ et $1/t = f(\sqrt{[I]})$ il apparaît que la vitesse de réticulation, tout au moins jusqu'à 8 % de catalyseur, est sensiblement linéaire en fonction de $\sqrt{[I]}$.

Ce résultat est à rapprocher des résultats déjà obtenus par Toppet, Delzenne et Smets pour la vitesse de polymérisation de l'acrylamide (5) et en accord avec le caractère radicalaire de la réaction. On peut admettre la formation de ponts méthyléniques.

En application de la propriété décrite une solution de polyacroléine dans le THF, sensibilisée à 10 % par de l'acétophénone, est étendue avec un volume moitié d'une solution à 10 % de polyéthylèneglycol dans le THF, et couchée sur un support tel qu'une plaque de métal, de verre ou un film organique. Après exposition aux ultraviolets par l'intermédiaire d'une image, on peut éliminer les plages non exposées par dissolution dans le THF, pour ne laisser sur le support que la réserve correspondant aux zones insolées.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) F. E. Blacet, G. H. Fielding et J. G. Roof, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2375.
(2) D. E. Adelson, U. S. Patent n° 2.326.736 (1943) to Shell Development Co.
(3) R. C. Schulz et W. Passmann, *Makromol. Chem.*, 60, 1963, p. 139.
(4) R. C. Schulz, *Angew. Chem.*, 9, 1964, p. 357.
(5) S. Toppet, G. Delzenne et G. Smets, *J. Polymer. Sc.*, 4, 1964, p. 1539.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire de l'Institut National des Sciences appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *L'orthothiosilicate de plomb* Pb_2SiS_4. Note (*) de MM. **Paul Hagenmuller** et **Guy Pérez**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude du système SiS_2-PbS entre 800 et 1000°C ne laisse apparaître qu'un seul composé ternaire Pb_2SiS_4 de symétrie monoclinique avec quatre motifs Pb_2SiS_4 par maille. Le groupe spatial est C_{2h}^5.

Étudiant en 1911 le système PbS-SiS_2, Cambi affirmait obtenir trois phases par action du soufre sur des mélanges de silicium et de plomb dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré entre 800 et 1100°C : 3 PbS, 2 SiS_2; 2 PbS, SiS_2 et 3 PbS, SiS_2 (1). En 1937, Monselise niait l'existence de ces deux derniers composés, mais confirmait celle de 3 PbS, 2 SiS_2, par analyse thermique de mélanges PbS-SiS_2 dans des conditions que la volatilité de PbS et de SiS_2 rendait assez contestables (2).

Nous avons étudié le système PbS-SiS_2 entre 800 et 1000°C en tubes de silice scellés sous vide. Les réactions étaient effectuées sur des mélanges en proportions voulues de silicium, de soufre, de plomb ou de sulfure de plomb; nous utilisions un excès de soufre de 1 % environ. Les réactions étaient terminées après 36 h de chauffe.

L'analyse radiocristallographique effectuée au spectrogoniomètre Philips pour toutes les valeurs du rapport moléculaire $n = PbS/SiS_2$ montre que les raies de PbS n'apparaissent que pour $n > 2$. Une seule phase ternaire est mise en évidence, de formule Pb_2SiS_4.

Les cristaux de celle-ci se présentent sous forme de plaquettes noirâtres douées d'éclat métallique. Broyé, le produit devient marron; il est très légèrement hygroscopique.

Pb_2SiS_4 fond vers 810°C avec départ de PbS.

L'étude radiocristallographique sur monocristal a été effectuée à l'aide du rayonnement K_α du cuivre.

L'examen des diagrammes de Laüe permet d'affirmer que le cristal ne possède qu'un seul axe binaire; sa symétrie est donc monoclinique.

Les diagrammes de cristal tournant et les rétigrammes effectués suivant l'axe binaire permettent de déterminer les paramètres :

$$a = 6,50 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$b = 6,65 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$c = 17,68 \pm 0,05 \text{ Å},$$
$$\beta = 115°5 \pm 0°5.$$

La masse spécifique a été déterminée picnométriquement dans l'orthophtalate de diéthyle. Elle est de 5,44 g/cm^3 et implique quatre motifs Pb_2SiS_4 par maille (ρ théorique = 5,51 g/cm^3).

L'examen des rétigrammes effectués suivant l'axe binaire conduit aux règles d'existence suivantes : les taches d'indices de Miller $h0l$ n'existent

que pour $l = 2n$, celles d'indices $0k0$ pour $k = 2n$. Le groupe d'espace est donc C_{2h}^{5}, $P2_1/c$.

La détermination de la structure est en cours.

Le tableau donne l'indexation du diagramme de poudre et les intensités des raies observées.

d (Å).	$\frac{I_0}{I}$.	h, k, l.
5,82	4	1 0 0
4,48	33	1 1 $\bar{2}$
3,96	14	0 0 4 1 0 2
3,40	20	0 1 4 1 1 2
3,31	10	0 2 0
3,25	8	0 2 1 2 0 $\bar{2}$
3,06	5	0 2 2
2,914	100	1 2 $\bar{2}$ 2 1 $\bar{2}$ 2 0 0
2,676	30	2 1 0
5,544	10	0 2 4 1 2 2
2,247	6	1 1 5
2,194	2	2 2 0 0 3 1 1 0 $\bar{8}$
2,099	20	1 3 $\bar{1}$ 1 0 6
2,014	9	3 1 $\bar{2}$ 1 3 1 1 2 $\bar{7}$
1,953	4	3 1 $\bar{1}$ 3 0 0
1,903	5	0 1 8 2 1 4
1,774	5	3 1 1 1 2 6 1 3 $\bar{6}$
1,732	12	2 1 5 1 3 4 3 0 2

Nous avons été frappés par l'identité des caractères cristallographiques de Pb_2SiS_4 avec ceux du sulfure double de bore et de plomb $Pb_2B_2S_5$ que Thomas et Tridot annonçaient récemment avoir obtenu par interaction du bore, du soufre et du sulfure de plomb en tube scellé de silice ([3]). L'étude de cette réaction montre que le mélange réactionnel attaque le tube de silice et que le produit obtenu est en fait Pb_2SiS_4. Effectuée dans

les mêmes conditions, mais en l'absence de silice, la réaction mène effectivement à un composé de formule $Pb_2B_2S_5$, mais le spectre de poudre de celui-ci est alors très différent de celui de Pb_2SiS_4; ce nouveau composé fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) CAMBI, *Rend. Soc. Chim. Ital.*, [2], 3, 1911, p. 383.
(2) MONSELISE, *Gazz. Chim. Ital.*, 67, 1937, p. 748.
(3) D. THOMAS et G. TRIDOT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2854.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux, Service de Chimie minérale,*
351, *cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la structure et les propriétés des composés nouveaux* $Sr_nZr_{n-1}O_{3n-2}$ *du système zircone-oxyde de strontium.* Note (*) de Mme **Monique Perez y Jorba**, MM. **Gilbert Tilloca** et **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une publication précédente ([1]) nous avons précisé la structure et les propriétés du zirconate de strontium $SrZrO_3$. La maille cristalline est orthorhombique, de type pérovskite déformée. Ce composé est stable jusqu'à sa température de fusion qui est voisine de 2 800°C.

L'étude complète du système zircone-oxyde de strontium nous a permis de mettre en évidence dans le domaine $SrZrO_3$-SrO l'existence de plusieurs composés nouveaux de formule générale $Sr_nZr_{n-1}O_{3n-2}$ ($n = 2, 3, 4$). Dans cette Note nous nous proposons de décrire la structure et les propriétés essentielles de ces composés.

Les échantillons sont préparés par réaction à l'état solide à 1400°C entre la zircone précipitée et le carbonate de strontium. Les traitements thermiques ultérieurs sont effectués jusqu'à 1900°C. Nous avons obtenu les résultats suivants :

a. Aux températures inférieures à 1280°C, le zirconate $SrZrO_3$ est le seul composé stable du système dans le domaine considéré.

b. Au-dessus de 1280°C apparaît un composé Sr_2ZrO_4 ($n = 2$) dont l'existence avait été signalée [([2]), ([3])]. Il est stable jusqu'à 1350°C. Son domaine de stabilité thermique est donc très réduit et nous n'avons pu l'obtenir à l'état pur.

c. Au-dessus de 1330°C apparaît un composé nouveau $Sr_3Zr_2O_7$ ($n = 3$) que nous avons préparé rigoureusement pur. Il est stable entre 1330 et 1650°C.

d. Aux environs de 1620°C se forme un autre composé $Sr_4Zr_3O_{10}$ ($n = 4$). Sa limite supérieure de stabilité est difficile à déterminer par suite d'une volatilisation partielle de l'oxyde de strontium à partir de 1800°C.

Ces trois composés sont stœchiométriques. Leur domaine de stabilité est situé à des températures de plus en plus élevées à mesure que n augmente.

A la suite de ces recherches nous avons pu établir le diagramme d'équilibre du système ZrO_2-SrO entre $SrZrO_3$ ($n = \infty$) et SrO (*fig.* 1).

Les différents composés du système possèdent des structures de même type dérivées de celle de la pérovskite. Pour $n = 2$ la maille cristalline

est quadratique; pour $n > 2$ ($n = 3, 4, \infty$) la maille est orthorhombique. Les paramètres mesurés sont les suivants :

	a (Å).	b (Å).	c (Å).
$SrZrO_3$	5,792	5,818	8,189
$Sr_4Zr_3O_{10}$	5,795	5,814	29,34
$Sr_3Zr_2O_7$	5,798	5,808	20,94
Sr_2ZrO_4	$a = b = 5,801$		12,445

On constate que b diminue à mesure que n diminue alors que a augmente. Pour $n = 2$, $a = b$.

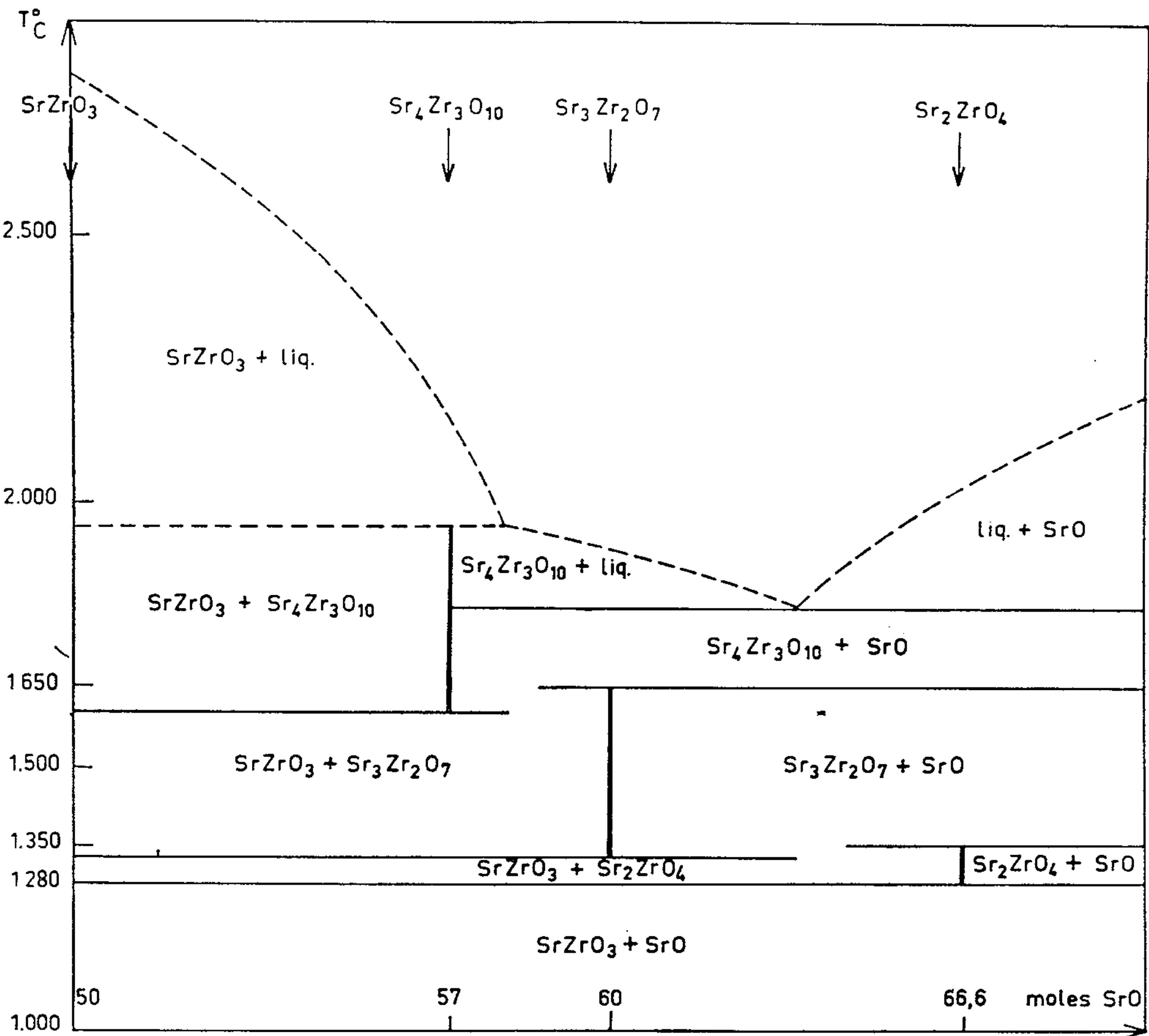


Fig. 1. — Diagramme d'équilibre du système zircone-oxyde de strontium dans le domaine $SrZrO_3$-SrO.

Nous avons interprété les structures de ces composés en nous référant à un système plus simple : TiO_2-SrO dans lequel apparaissent les composés suivants [(4), (5)] : $SrTiO_3$ cubique type pérovskite non déformé, Sr_2TiO_4, $Sr_3Ti_2O_7$, $Sr_4Ti_3O_{10}$ tous quadratiques. Les structures de ces composés sont constituées par des empilements suivant l'axe c de blocs pérovskite et de couches d'oxyde SrO (*fig.* 2).

Dans le système ZrO_2-SrO le bloc $SrZrO_3$ qui constitue l'élément de base de l'édifice possède une structure type pérovskite déformée. Il en résulte une déformation d'ensemble des structures des différents composés. On peut les décrire de la manière suivante :

Sr_2ZrO_4 : un bloc type pérovskite non déformé compris entre deux couches d'oxyde SrO.

$Sr_3Zr_2O_7$: deux blocs pérovskite déformés compris entre deux couches d'oxyde SrO.

$Sr_4Zr_3O_{10}$: trois blocs type pérovskite déformés compris entre deux couches d'oxyde SrO.

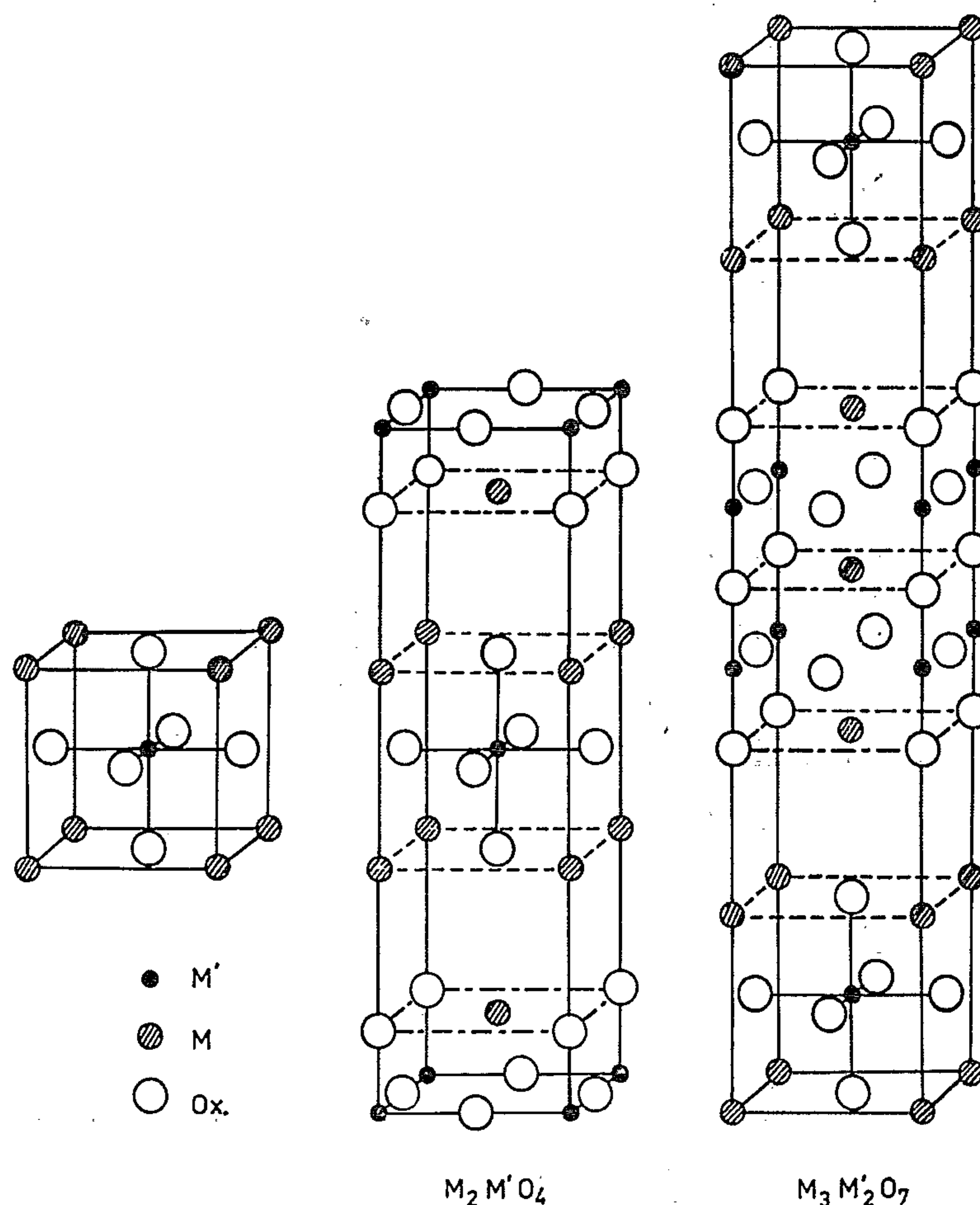


Fig. 2. — Structures idéales des composés $MM'O_3$, $M_2M'O_4$ et $M_3M'_2O_7$.

Remarque. — Ces résultats nous permettent d'interpréter d'une manière correcte les structures des composés analogues $Ca_3Ti_2O_7$ et $Ca_4Ti_3O_{10}$ obtenus dans un système voisin TiO_2-CaO ([6]). Roth ([6]) avait décrit les structures de ces composés en admettant l'existence d'une maille quadratique sans tenir compte de la déformation de la structure de l'élément

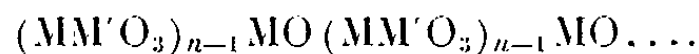
de base $CaTiO_3$. Mais plusieurs interférences du diagramme de debye-Scherrer demeurent inexpliquées.

L'interprétation que nous proposons permet au contraire d'identifier toutes les interférences du diagramme. Elle est fondée sur la structure même du composé $CaTiO_3$. Les paramètres sont les suivants :

	a (Å).	b (Å).	c (Å).
$CaTiO_3$	5,381	5,443	7,645
$Ca_4Ti_3O_{10}$	5,404	5,435	27,14
$Ca_3Ti_2O_7$	5,412	5,426	19,50

On peut déduire quatre conclusions de ces résultats :

1° Les structures des phases intermédiaires $M_nM'_{n-1}O_{3n-2}$ des systèmes MO-M'O_2 envisagées peuvent être représentées de la manière suivante :



$$(MM'O_3)_{n-1}MO(MM'O_3)_{n-1}MO\ldots$$

2° La symétrie de l'ensemble est imposée par celle du bloc MM'O_3 (type pérovskite déformé ou non).

3° L'écart à la symétrie idéale est d'autant plus grand que n est plus grand.

4° Ces phases sont d'autant plus stables que n est plus grand.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) M. Perez y Jorba, G. Tilloca et R. Collongues, *Symposium international sur la production M. H. D.*, Paris, juillet 1964.

(2) R. Scholder, *Angew. Chem.*, 7, 1958, p. 583-614.

(3) P. H. Dear, *Bull. of Virginia Polytechnic Institute L. I.*, 1958, p. 3-10.

(4) S. N. Ruddlesden et P. Popper, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 538.

(5) S. N. Ruddlesden et P. Popper, *Acta Cryst.*, 11, 1958, p. 54.

(6) R. S. Roth, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 61, 1958, p. 437-440.

(Laboratoire de Recherches métallurgiques, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cinétique de la réaction de déshydratation du phosphate bicalcique.* Note (*) de M. **Pierre Dugleux**, Mlle **Armelle de Sallier Dupin** et M. **André Boullé**, présentée par M. Georges Chaudron.

En présence d'eau, la déshydratation du phosphate bicalcique s'effectue en une seule étape. C'est une réaction autocatalysée dont l'allure seule est indépendante de l'origine du produit. L'ordre partiel de la réaction par rapport à la pression de vapeur d'eau est voisin de 2 tant que celle-ci reste inférieure à une valeur critique et l'énergie globale d'activation est égale à 20 kcal/mole.

L'étude de la déshydratation du phosphate bicalcique hydraté a déjà été abordée par différents auteurs dont Rabatin, Gale et Newkirk (1) et par l'un de nous (2); les conditions dans lesquelles cette déshydratation peut se produire sont importantes à connaître pour l'emploi de ce composé, constituant principal des engrais; on sait en particulier que la présence d'eau est indispensable pour obtenir le phosphate anhydre à des températures $\theta \leq 100^\circ$, le sel étant chauffé dans un courant d'air humide ou en suspension dans l'eau, alors qu'en atmosphère sèche ou dans le vide le chauffage doit être poursuivi jusqu'à 190-200°.

Nous avons entrepris de nouvelles recherches afin de préciser l'influence de la pression de vapeur d'eau au cours de chauffages isothermes à différentes températures, en opérant sur des échantillons de $CaHPO_4 2H_2O$ de diverses origines. L'étude cinétique de la réaction a été effectuée à partir des courbes d'analyse thermogravimétrique enregistrées dans des conditions de température et de pression telles que le phénomène soit aussi isotherme que possible; ceci exige que la déshydratation, qui se traduit par une forte absorption de chaleur, s'effectue à vitesse suffisamment lente.

Le dispositif expérimental comprend une thermobalance Ugine-Eyraud et permet de maintenir le produit (prise d'essai : 200 mg) sous une pression constante p dans un courant de vapeur d'eau (débit : 15 l/h) sans addition d'aucun autre gaz cependant que la balance est parcourue par un courant d'azote sous une pression égale à p. On enregistre à température θ et à pression p constantes la perte de poids ΔP en fonction du temps; les courbes $\Delta P = f(t)$ (*fig.* 1), ne mettent en évidence aucune étape intermédiaire. Les valeurs de la perte totale sont comprises entre 19,3 et 20,4 % alors que la perte théorique est de 20,9 %; néanmoins le diagramme X du produit final est celui du phosphate anhydre lequel, à la différence du phosphate préparé par chauffages dans l'air ou dans le vide, est bien cristallisé et non réhydratable à l'état $CaHPO_4 2H_2O$.

Dans certains cas, on enregistre simultanément la courbe d'analyse thermique qui met en évidence un effet unique endothermique; l'abaissement de température devient important lorsque la vitesse de réaction

croît et peut aller jusqu'à perturber l'analyse thermogravimétrique par suite d'une condensation partielle de la vapeur d'eau. L'isothermicité de la réaction est sensiblement maintenue pour des valeurs de $V_m \leqq 33$ mg/h environ.

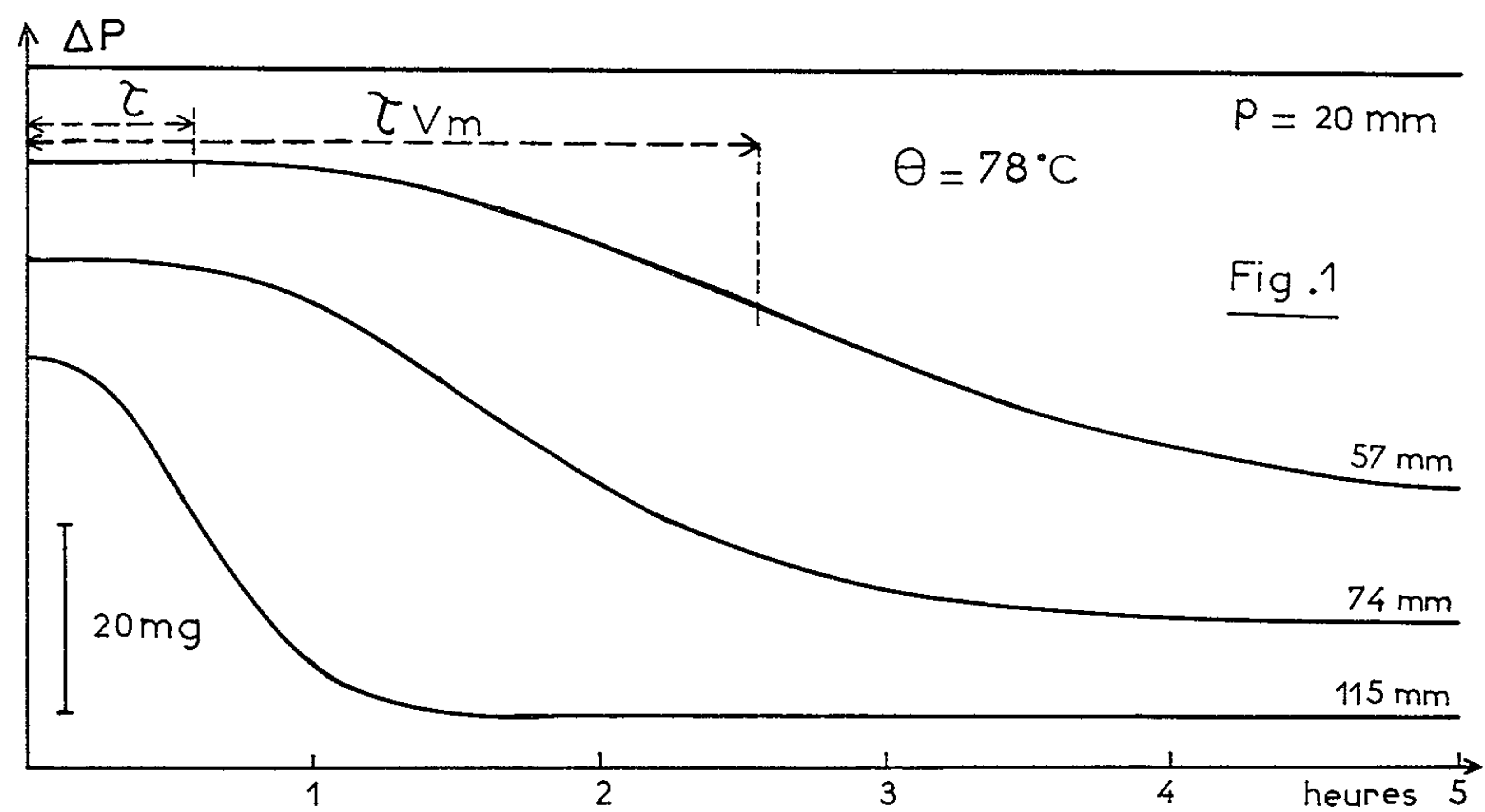


TABLEAU I.

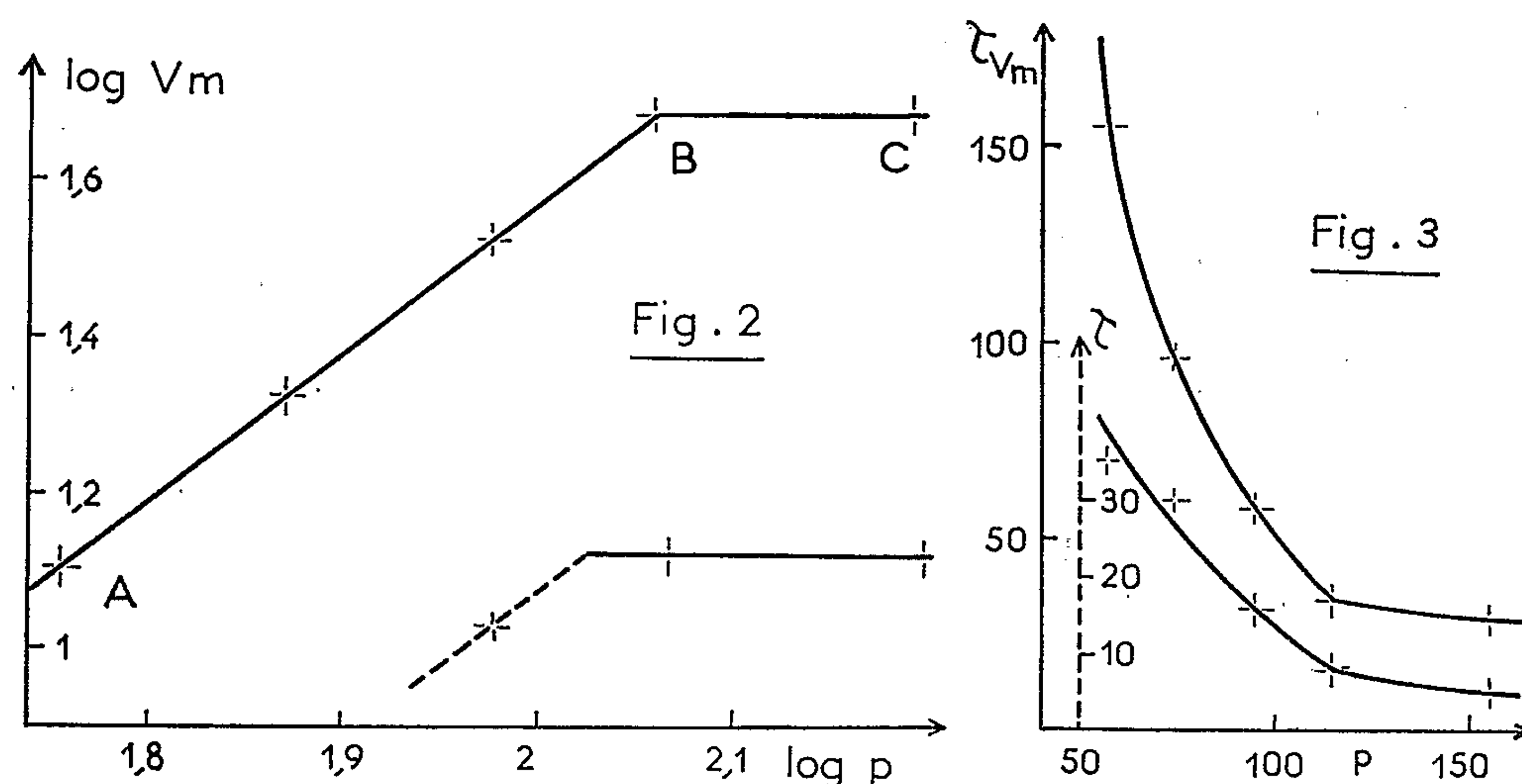
N°.	p. (mm Hg).	θ. (°C).	τ.	τ_{V_m}.	V_m. (mg/h).	log V_m.	log p.
1........	95	63	1h 42mn	3h 54mn	10,7	1,0294	1,978
2........	117	63	1 48	3 38	13,5	1,130	2,068
3........	158	65	1 49	3 48	13,04	1,115	2,199
4........	57	77	35	2 35	12,8	1,107	1,756
5........	74	78	30	1 36	20,8	1,318	1,869
6........	95	79	16	58	33,4	1,524	1,978
7........	115	78	8	34	48,5	1,686	2,061
8........	156	78	5	29	48,4	1,685	2,193
12........	98	65	2	14	1,4	–	–
14........	95	62	48	2 36	18,3	–	–

Les enregistrements représentés (*fig.* 1) correspondent à des expériences effectuées avec le phosphate $CaHPO_4, 2H_2O$ « Codex » (double décomposition entre Na_2HPO_4 et $CaCl_2$) lavé et séché sous vide P_2O_5 à 15°. Ces courbes ont l'allure en S classique qui caractérise les réactions autocatalysées : après une période d'induction τ, la vitesse croît, passe par un maximum V_m atteint après un temps τ_{V_m}, puis décroît et tend vers zéro; pendant une période importante de l'évolution la courbe est pratiquement confondue avec la tangente au point d'inflexion où $V = V_m$.

La déshydratation paraît donc s'effectuer en une seule étape, en accord avec l'indication de l'analyse thermique, ce qui laisse présumer un mécanisme réactionnel unique. Les valeurs rassemblées dans le

tableau I sont déduites des courbes d'analyse thermogravimétrique $\Delta P = f(t)$ dont certaines sont représentées sur la figure 1. L'influence de la vapeur d'eau est importante; ainsi à 78°C, pour $p = 20$ mm, $\Delta P < 1$ % après 15 h mais lorsqu'on opère à des pressions $p = 57$ mm puis $p = 115$ mm, τ diminue de 35 à 8 mn cependant que V_m croît de 12 à 48 mg/h. Il est facile d'établir la loi de variation de V_m en traçant la courbe $\log V_m = f(\log p)$ (*fig.* 2); les points (4 à 8) se répartissent sur deux droites dont la première AB permet de définir un ordre partiel $n = 1,9$.

A partir d'une valeur critique p_c, le paramètre p n'a plus d'influence, l'ordre devient nul (droite BC); ce résultat est confirmé par les expériences 1 à 3, par ailleurs en nombre insuffisant pour permettre une nouvelle détermination de n.



L'établissement de relations $\tau = f(p)$ et $\tau_{V_m} = \varphi(p)$ est plus aléatoire; sur les courbes (*fig.* 3), une discontinuité [analogue à celle observée (*fig.* 2) : point B] est visible, en particulier pour τ_{V_m}; dans ce cas, tant que $p < p_c$, on peut écrire, avec une approximation convenable $\tau_{V_m} p^n = \text{Cte}$, n étant légèrement supérieur à 2. Pour τ une relation de cette forme est moins précise.

A partir de l'équation $V_m = \text{Cte}\, p^n \exp - E/RT$ où $n \neq 2$, nous pouvons également déterminer l'énergie globale d'activation E de la réaction de déshydratation; il suffit d'utiliser des couples de valeurs de V_m correspondant à des expériences effectuées à la même pression mais à deux températures différentes (tableau I : 1-6, 2-7, 3-8); des trois résultats égaux respectivement à 19, 21,4 et 22 kcal/mole, nous retiendrons ceux qui correspondent aux valeurs de V_m les plus faibles (cas où l'isothermicité de la réaction est la mieux réalisée) et nous adopterons la valeur moyenne $E = 20$ kcal/mole.

Un dernier groupe d'expériences a été exécuté à 62-65°C et $p = 95$-98 mm avec des produits précipités différemment : n° 1 : méthode du Codex

déjà citée; n° 12 : courant lent de NH_3 gazeux dans une solution diluée de $Ca(H_2PO_4)_2$; n° 14 : addition d'acétone à une solution concentrée de $Ca(H_2PO_4)_2$ (3). Les produits sont lavés, séchés (sous vide P_2O_5, à froid) mais non broyés; ils se présentent sous forme de lamelles minces, parfois agglomérées (n° 14), mais de dimensions variables : 12-20 μ (n° 14), 20-40 μ (n° 1), 100-200 μ (n° 12). La morphologie des cristaux est l'un des facteurs susceptibles de modifier les valeurs des paramètres (τ, τ_{V_m}, V_m) caractérisant la déshydratation et d'expliquer, en partie du moins, que ces valeurs présentent des différences importantes suivant l'origine des produits.

En résumé, l'influence de la vapeur d'eau sur la déshydratation du phosphate bicalcique a été précisée au moins dans certaines conditions de température et de pression. L'étude cinétique de la réaction laisse présumer que la déshydratation ne s'effectue pas suivant le processus habituel mais qu'elle est favorisée par la vapeur d'eau qui interviendrait dans le mécanisme réactionnel.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) J. C. Rabatin, R. H. Gale et A. E. Newkirk, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 491-493.
(2) A. Boullé, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1617.
(3) A. Boullé et A. de Sallier Dupin, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1669.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris, 60, boulevard Saint-Michel, Paris, 6e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des propriétés électriques des composés de formule générale* $A^I_2B^{IV}X^{VI}_3$ *dans laquelle* $A^I = Cu$, $B^{IV} = Si$, Ge *ou* Sn *et* $X^{VI} = S$, Se *ou* Te. Note (*) de MM. **Jacques Rivet**, **Ouri Gorochov** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Résultats de mesures de conductibilité électrique, de conductibilité thermique, de pouvoir thermoélectrique, de constante de Hall, de mobilité, de concentration de porteurs de charge et d'énergie d'activation. Mise en évidence de propriétés semi-conductrices de type *p* pour tous les composés sulfurés et séléniés et d'un comportement métallique pour les composés tellurés. Influence de l'ionicité cristalline.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit la préparation, les constantes cristallographiques, les densités et les points de fusion des composés $A^I_2B^{IV}X^{VI}_3$.

Nous avons préparé ces composés à partir d'éléments de très haute pureté (99,999 % pour la plupart d'entre eux et 99,9999 % pour l'étain) soit mélangés en quantité stœchiométrique (colonne B) soit associés avec un excès du métalloïde de l'ordre de 1 % (colonne A).

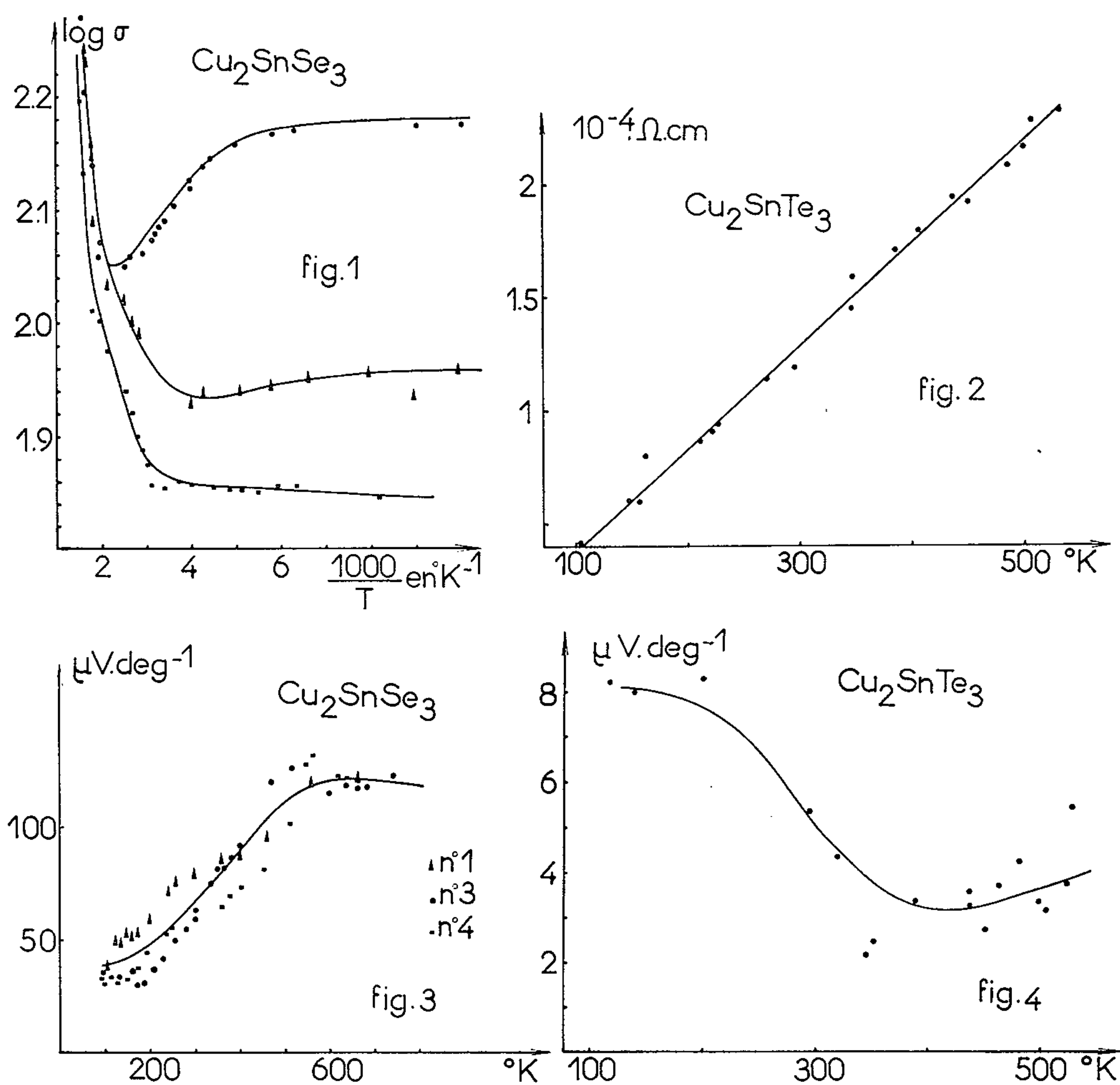
La conductibilité électrique et le pouvoir thermoélectrique varient pour un même composé d'un échantillon à l'autre mais ne semblent pas dépendre de l'excès de métalloïde (tableau I).

La conductibilité thermique de ces composés a été mesurée à l'ambiante par la méthode des fluxmètres; sa variation en fonction de la température a été suivie pour deux d'entre eux par la méthode de diffusivité ([2]). Pour Cu_2SnS_3, elle est de 21 mW.(°)$^{-1}$.cm^{-1} à 70°C et de 18 à 100°C. Pour Cu_2SnTe_3, elle est de 115 à 70°C et de 110 à 100°C (tableau I). Toutefois, certains échantillons apparus quelque peu fissurés, il est possible que les valeurs mentionnées dans le tableau ne soient pas définitives.

TABLEAU I.

Composés.	Conductibilité électrique (Ω^{-1}.cm^{-1}). A.	B.	Conductibilité thermique ([2]) (mW.degré$^{-1}$.cm^{-1}). A.	B.	Pouvoir thermoélectrique (μV.degré$^{-1}$). A. ([2])	A.	B.
Cu_2SiS_3 (H. T.)	123	91	23	–	33	36	14
Cu_2SiS_3 (B. T.)	–	–	–	–	–	–	–
Cu_2SiTe_3	–	400-665	–	–	–	–	0,5-2
Cu_2GeS_3 (H. T.)	0,53	10^{-2}-2,5.10^{-3}	12	–	168	160	390-450
Cu_2GeS_3 (B. T.)	–	–	–	–	–	–	–
Cu_2GeSe_3	10	2,8- 6,8	24	–	127,5	130	88
Cu_2GeTe_3	3 900	4 150	130	–	13	11	8
Cu_2SnS_3	1,1	0,4- 9,1	28	–	282	400	200-250
Cu_2SnSe_3	270	1,1-50	35	–	71	83	68-79
Cu_2SnTe_3	13 000	8 300-11 300	144	–	5-7	6	6-8

Enfin, il est intéressant de remarquer que les conductivités thermiques relativement élevées de Cu_2GeTe_3 et de Cu_2SnTe_3, qui ont par ailleurs des mobilités de porteurs de charge très faibles, sont dues presque exclusivement aux vibrations du réseau (conductivité thermique de réseau K_R).



Variation en fonction de la température de :

Fig. 1. — Conductivité électrique de divers échantillons de Cu_2SnSe_3.

Fig. 2. — Résistivité électrique de Cu_2SnTe_3.

Fig. 3. — Pouvoir thermoélectrique de divers échantillons de Cu_2SnSe_3.

Fig. 4. — Pouvoir thermoélectrique du Cu_2SnTe_3.

Nous avons mesuré, sur des échantillons de différentes puretés, la résistivité et le pouvoir thermoélectrique en fonction de la température. La résistivité des composés Cu_2GeS_3, Cu_2GeSe_3, Cu_2SnS_3 et Cu_2SnSe_3 varie toujours exponentiellement en fonction de la température. Pour les dérivés soufrés, la résistivité va en diminuant de —173°C aux températures élevées. Toutefois pour Cu_2SiS_3, nos mesures comprises entre —170 et + 50°C montrent une augmentation linéaire de la résistivité en fonction

de la température. Nous pensons qu'il y a là une contradiction plus apparente que réelle : le taux d'impureté de Cu_2SiS_3 étant très élevé, nous pouvons avoir affaire à un semi-conducteur dégénéré dont la conductibilité est comparable à celle d'un métal. Pour les dérivés séléniés, on atteint le domaine intrinsèque à partir de 50°C pour Cu_2GeSe_3 et à partir de 200°C pour Cu_2SnSe_3 (courbe *fig.* 1). Par contre les composés Cu_2SiTe_3, Cu_2GeTe_3 et Cu_2SnTe_3 (courbe, *fig.* 2) ont une résistivité qui augmente linéairement avec la température. Enfin nous avons constaté pour les dérivés soufrés et séléniés que le pouvoir thermoélectrique augmentait proportionnellement à la température dans le domaine intrinsèque (courbe, *fig.* 3) alors qu'il varie en sens inverse pour les dérivés tellurés (courbe, *fig.* 4). De plus, la variation de α est approximativement 16 fois plus grande pour Cu_2SnSe_3 que pour Cu_2SnTe_3. On peut déduire du signe du pouvoir thermoélectrique que tous ces composés sont du type *p*.

Pour certains composés du groupe, nous avons mesuré la tension de Hall et nous avons déterminé à partir des données précédentes la constante de Hall, la mobilité, la concentration des porteurs de charge et l'énergie d'activation correspondant à la largeur de la bande interdite. D'une façon générale, nous avons trouvé des tensions de Hall et des mobilités faibles ou très faibles. Néanmoins, nous avons plus spécialement étudié le cas du composé Cu_2SnSe_3 (tableau II).

TABLEAU II.

Composés.	Conductibilité électrique ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$).	Tension de Hall (μV).	Constante de Hall ($cm^3.Cb^{-1}$).	Mobilité ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$).	Concentration des porteurs de charge (cm^{-3}).	Énergie d'activation (eV).
Cu_2SiS_3 (H. T.) (B).	-	<10	-	Faible	-	-
Cu_2SiTe_3 (B)	-	<1	-	-	-	Métal
Cu_2GeTe_3 (B)	-	<1	-	Très faible	-	»
Cu_2SnS_3 (A)	5	55	1,1	5,5	6.10^{18}	Elevée
» (B)	0,24	100	11	2,6	6.10^{17}	-
Cu_2SnSe_3 (A)	192	20	0,16	30	4.10^{19}	0,22
» (B)	4,15	100	0,7	3,0	9.10^{18}	-
Cu_2SnTe_3 (B)	11700	<1	$<2.10^{-3}$	<20	$>3.10^{21}$	Métal

N. B. — Les échantillons utilisés pour les mesures du tableau II ne sont pas les mêmes que ceux utilisés pour les mesures du tableau I.

En conclusion, dans la famille de composés étudiés, il apparaît nettement deux groupes :

— un groupe possédant des propriétés semi-conductrices plus ou moins accusées (Cu_2SiS_3, Cu_2GeS_3, Cu_2GeSe_3, Cu_2SnS_3 et Cu_2SnSe_3);

— un groupe à comportement métallique (Cu_2SiTe_3, Cu_2GeTe_3 et Cu_2SnTe_3).

Nous remarquerons qu'il est possible de parvenir à une confirmation de cette conclusion en utilisant le paramètre d'ionicité cristalline λ tel

qu'il est défini par Suchet [3]. λ est la somme de deux termes : l'ionicité atomique λ_0 et la charge déplacée par liaison q/c (q, charge effective; c, coordinance de base). La charge effective se calcule au moyen de la relation

$$\frac{q}{n} = 1 - \left(\frac{Z}{r'} + \frac{Z'}{r}\right) \times \text{Cte}$$

(n étant la charge du cation dans la configuration ionique; Z, r et Z', r' les numéros atomiques et les rayons ioniques du cation et de l'anion). Lors du passage d'un composé binaire $C^{II}X^{VI}$ à un composé ternaire $A_2^{I}B^{IV}X_3^{VI}$ par substitution isoélectronique, les liaisons C—X du binaire sont remplacées par deux liaisons A—X et B—X dont les paramètres d'ionicité λ sont différents. La plus covalente des liaisons est la liaison IV—VI, pour laquelle $\lambda_0 = 0$ et λ est donné par le tableau III. Nous voyons que les valeurs de λ sont bien comprises entre 0 et 1 pour les composés à propriétés semi-conductrices et négatives pour les composés à comportement métallique.

TABLEAU III.

Composés I_2-IV-VI_3.	λ.	Composés I_2-IV-VI_3.	λ.
Cu_2SiS_3	+0,446	Cu_2GeTe_3	−0,334
Cu_2SiTe_3	−0,578	Cu_2SnS_3	+0,411
Cu_2GeS_3	+0,436	Cu_2SnSe_3	+0,133
Cu_2GeSe_3	+0,048	Cu_2SnTe_3	−0,136

$$\left(\lambda_0 = 0;\ c = n = 4 \text{ d'où } \lambda = \frac{q}{c} = \frac{q}{n};\ \text{Cte} = 0{,}01185.\right)$$

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) J. RIVET, J. FLAHAUT et P. LARUELLE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 161.

(2) Les mesures de conductivité thermique et quelques mesures du pouvoir thermoélectrique ont été faites par G. Weill, au Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide à Bellevue, Seine-et-Oise.

(3) J. P. SUCHET, *Chimie physique des semi-conducteurs*, Dunod, Paris, 1962.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Purification de l'europium par distillation des halogénures.* Note (*) de M. **Gérard Schiffmacher**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le but de cette Note est d'utiliser la différence de pression de vapeur que présentent les halogénures de terres rares pour obtenir des séparations de divers éléments. L'examen du tableau I ([1]), qui donne les températures de distillation des différents halogénures pour une même pression de vapeur montre que la volatilité des halogénures croît d'une manière générale avec le numéro atomique. Le scandium donne des composés beaucoup plus volatils et se sépare facilement; l'yttrium, par contre, se situe dans le groupe yttrique.

Tableau I.

Températures en °K pour lesquelles les tensions de vapeur sont 10^{-4} et 10^{-2} atm.

	Fluorures.		Chlorures.		Bromures.		Iodures.	
	$P = 10^{-4}$.	$P = 10^{-2}$.	$P = 10^{-4}$.	$P = 10^{-2}$.	$P = 10^{-4}$.	$P = 10^{-2}$.	$P = 10^{-4}$.	$P = 10^{-2}$.
Sc.......	1 200	1 600	935	1 060	900	1 025	875	1 002
Y........	1 550	1 750	1 050	1 300	1 050	1 300	1 010	1 210
La.......	1 600	1 800	1 170	1 470	1 110	1 360	1 045	1 280
Ce.......	1 600	1 800	1 160	1 460	1 100	1 350	1 040	1 260
Pr.......	1 600	1 800	1 150	1 440	1 100	1 350	1 000	1 220
Nd.......	1 600	1 800	1 140	1 430	1 090	1 340	1 000	1 210
Sm III....	1 600	2 000	1 120	1 380	1 070	Instable	1 000	Instable
Sm II.....	1 700	2 100	1 350	1 650	1 300	1 600	1 100	1 400
Eu III....	1 550	1 950	1 100	1 360	1 080	Instable	1 000	Instable
Eu II.....	1 700	2 100	1 350	1 650	1 300	1 600	1 100	1 400
Gd.......	1 550	1 950	1 090	1 340	1 060	1 290	1 015	1 200
Tb.......	1 550	1 950	1 070	1 320	1 060	1 290	1 010	1 190
Dy.......	1 530	1 930	1 050	1 300	1 050	1 290	1 000	1 190
Ho.......	1 530	1 930	1 050	1 300	1 050	1 290	1 000	1 190
Er.......	1 530	1 930	1 050	1 290	1 040	1 280	1 000	1 190
Tm.......	1 530	1 930	1 050	1 290	1 050	1 280	985	1 180
Yb III....	1 530	1 930	1 050	1 300	1 050	Instable	960	Instable
Yb II.....	1 650	2 050	1 300	1 600	1 200	1 500	930	1 100
Lu.......	1 530	1 930	1 050	1 300	1 050	1 270	960	1 120

Les différences relativement faibles qu'on peut observer pour les composés trivalents en fonction du numéro atomique, ne permettent pas d'envisager une bonne séparation des éléments. Par contre, il apparaît, que pour un élément pouvant donner les halogénures de valence II et III, le composé de valence II est beaucoup moins volatil que le composé de valence III. Notons qu'un phénomène inverse, utilisé par Achard ([2]) se présente pour les oxydes, Eu O par exemple, est beaucoup plus volatil que Eu_2O_3.

Nous avons tenté, pour purifier en particulier l'europium, d'utiliser les différences de volatilités entre les halogénures de valence II et de valence III et pour les chlorures, les aptitudes à la réduction par l'hydrogène.

Les chlorures sont obtenus par dissolution de l'oxyde dans HCl 5 N. L'évaporation de la solution conduit au chlorure hydraté, qui est transformé en chlorure anhydre par action de $SOCl_2$ bouillant à reflux. Le chlorure anhydre est ensuite traité par l'hydrogène à 400° sous pression normale pendant 4 h. Les terres rares qui ne possèdent pas de valence II, ne sont pas réduites, le samarium n'est que partiellement réduit.

Les bromures et iodures sont obtenus par dissolution de l'oxyde dans l'acide bromhydrique ou iodhydrique. La déshydration se fait par chauffage sous vide à 200° en présence de l'halogénure d'ammonium correspondant, qui est ensuite éliminé par chauffage à 400°.

Les iodures et bromures de l'europium sont obtenus à l'état divalent, la décomposition de l'halogénure trivalent a lieu au cours du séchage vers 200-250°. De même pour l'iodure de samarium. Le bromure de samarium, au contraire est obtenu à l'état samarique et ne commence à se décomposer que vers 850°. Cette plus grande stabilité du bromure samarique volatil permet de le séparer du bromure europeux au cours de la distillation.

La distillation se fait sous vide à 1000, 950 et 900°C, respectivement pour les chlorures, bromures et iodures. Les halogénures sont ensuite dissous dans l'eau acidulée et les terres rares précipitées par l'acide oxalique. Les oxalates sont calcinés et redonnent l'oxyde.

TABLEAU II.

	Pourcentage distillé.	Composition du résidu fixe.						
		Eu_2O_3.	La_2O_3.	CeO_2.	Pr_6O_{11}.	Nd_2O_3.	Sm_2O_3.	Gd_2O_3.
Produit initial......	0	**92,3**	1,7	2,3	0,8	1,8	0,6	0,5
Chlorure :								
1................	11	**96,7**	0,8	1	0,5	0,4	0,4	0,2
2................	23,2	**98,5**	0,5	0,4	0,1	0,1	0,3	0,1
3................	28	**99,2**	0,3	0,1	0,05	0,05	0,2	< 0,1
4................	28	**99,2**	0,3	< 0,1	0,1	0,01	0,2	< 0,01
5................	40	**99,6**	0,1	0,1	0,05	0,01	0,1	0,01
Bromure :								
1................	6,5	**95,3**	1,3	1,4	0,5	0,8	0,4	0,3
2................	13,5	**98**	0,7	0,6	0,2	0,2	0,2	< 0,1
3................	15,5	**98,2**	0,6	0,6	0,2	0,1	0,2	0,1
4................	23,7	**99,4**	0,3	0,1	0,1	0,01	0,1	0,01
5................	29	**99,7**	0,1	< 0,1	0,08	0,01	0,05	< 0,01
6................	37	**99,9**	0,05	Ensemble 0,05				
Iodure............	33	**97,9**	0,7	0,3	0,4	0,3	0,4	< 0,1

Les dosages sont faits sur les oxydes par spectrométrie de fluorescence X, en mesurant les hauteurs des pics caractéristiques de chaque élément et en les comparant à celles des pics produits par des mélanges de composition connue.

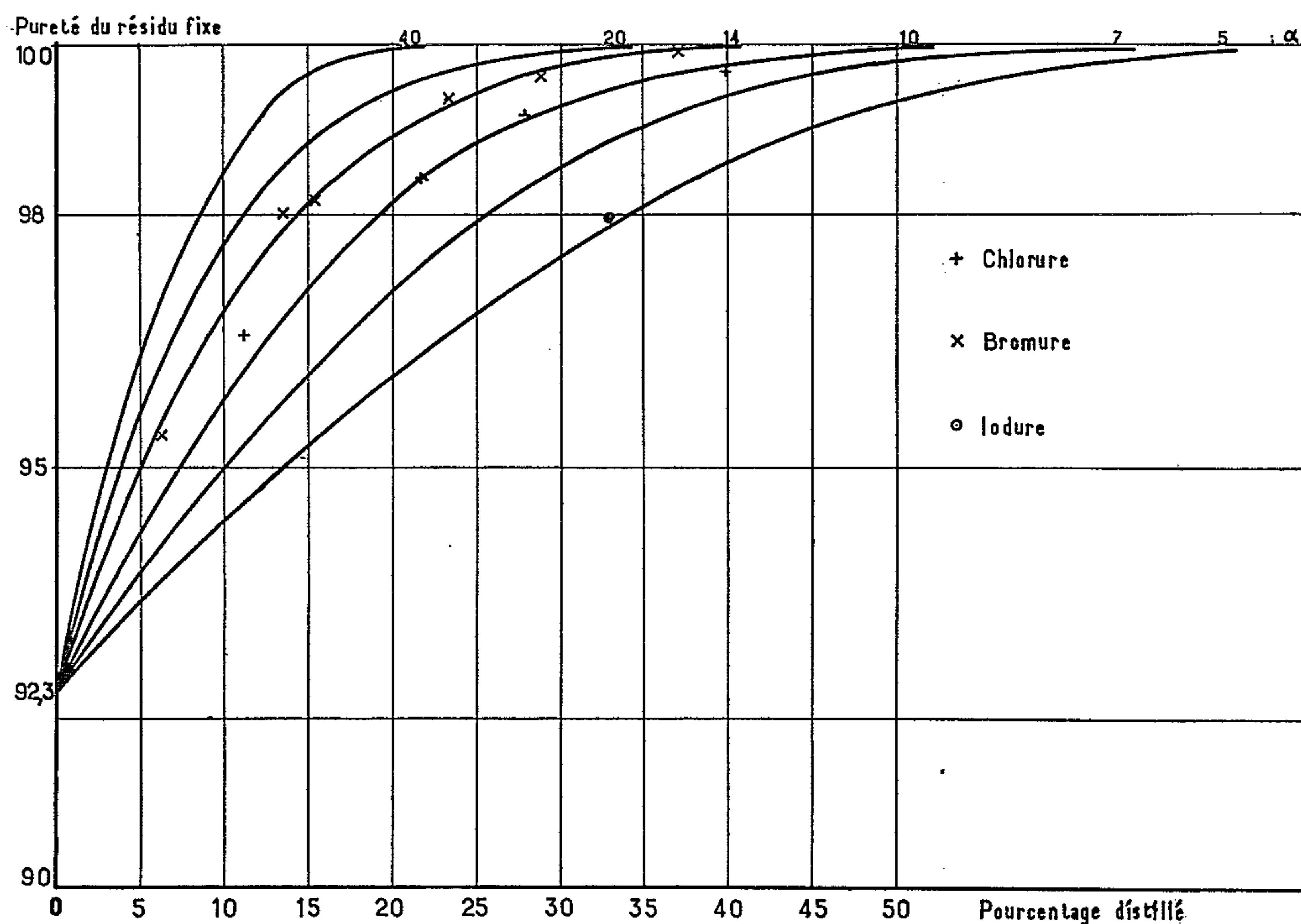
Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.

Si l'on considère pour chaque halogénure, l'ensemble des terres rares trivalentes comme ayant la même tension de vapeur, le mélange traité est alors formé de deux constituants dont le rapport des tensions de vapeur est α, coefficient de volatilité relative. Les données du tableau I permettent de calculer ce coefficient à 1300°K, $\alpha = 20$ pour les chlorures, 40 pour les bromures et 7 pour les iodures.

Un mélange de a_0 et b_0 grammes de deux constituants donne, après distillation, un résidu contenant a_n et b_n grammes; ces quantités étant liées par la relation

$$\alpha(\log a_n - \log a_0) = \log b_n - \log b_0$$

qui permet de tracer les courbes de la pureté finale en fonction de la fraction distillée, pour chaque halogénure; la teneur initiale en Eu_2O_3 de l'oxyde traité étant de 92,3 % (*figure*).



Les points expérimentaux se situent différemment des prévisions théoriques et correspondent aux valeurs de α égales à 10 pour les chlorures, 14 pour les bromures et 5 pour les iodures.

Cette différence peut s'expliquer par la possibilité d'une dismutation $EuX_2 \rightleftharpoons Eu + EuX_3$. La volatilité observée de l'halogénure d'europium étant la somme des volatilités des trois phases présentées.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(¹) Brewer, *Chemistry and metallurgie of miscellaneous materials Thermodynamics*, Mc Graw Hill Book Co., New York, 1950.

(²) Achard, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3025.

(*Laboratoire des terres rares, C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Détermination, par spectrophotométrie, des domaines d'existence des composés* Mo^{V}*-thiocyanates.* Note (*) de M. **Pierre Souchay**, Mme **Michelle Cadiot** et Mlle **Myriam Duhameaux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les dérivés thiocyanés de valence 5 du Mo jouent un rôle important dans le dosage de cet élément, mais il y a désaccord sur le nombre des espèces et leur constitution. Le présent travail précise le premier point, et les domaines d'existence de ces espèces, au nombre de trois, en milieux aqueux. On démontre également la tétracondensation de MoO_2^+.

Les composés formés par action de SCN^- sur le Mo^V ont une grande importance analytique, mais il subsiste de nombreuses contradictions, sur leur nombre et leur formule. D'après les différents auteurs [(1) à (5)], le rapport SCN^-/Mo^V pourrait varier de 1 à 6, l'ion central étant supposé dans leurs calculs non condensé. Or d'après Souchay et Simon (6), l'ion obtenu après réduction électrolytique de Mo^{VI} et neutralisation de l'acidité libre serait un polymère $(MoO_2^+)_4$ ou $[MoO(OH)_2]_4^{4+}$, qui, par addition d'un équivalent de NaOH, précipiterait l'hydroxyde selon la réaction



$$MoO(OH)_2]_4^{4+} + 4\,OH^- \rightleftharpoons 4MoO(OH)_3$$

La condensation intervenant dans l'expression de la loi d'action de masse, nous avons voulu vérifier tout d'abord ces conclusions par cryoscopie au point de transition du sulfate de sodium (il est établi qu'aux faibles acidités, les ions SO_4^{--} ne complexent pas Mo^V) (6).

Nous avons donc effectué dans un tel milieu le titrage cryoscopique par NaOH d'une solution de Na_2MoO_4, 0,4 M réduite électrolytiquement au stade Mo^V en solution H_2SO_4, 2,7 N (les ions Na^+ et $SO_4^=$ communs au sel de fond n'intervenant pas dans les abaissements).

La figure 1 *a* représente $\Delta t = f(OH^-$ ajouté).

Le long de AM, les ions OH^- neutralisent les ions H^+ de l'acide en excès; MN, correspondant à un équivalent de NaOH, traduit la précipitation de l'hydroxyde $MoO(OH)_3$ complète en N : $\Delta t = 0$. NB figure l'abaissement dû aux ions OH^- en excès; la cassure en M correspond à l'endroit où $(MoO_2^+)_x$ est formé, car le précipité commence à apparaître aussitôt après.

En raison de l'excès inévitable de H_2SO_4 au départ, la grosse quantité de NaOH nécessaire pour le neutraliser a dilué la solution primitive. Afin d'éviter, dans le calcul de l'abaissement moléculaire, la correction qui en résulterait, nous avons répété le même titrage sur une solution 0,4 en NaCl et 2,7 N en H_2SO_4 (*fig.* 1 *b*). Le long de A'M' le processus est le même qu'en AM; de même, M'B' est analogue à NB. Il est aisé de comprendre que le rapport des abaissements en M' et M points homologues figurant l'un les ions Cl^- l'autre $(MoO_2)_x^+$ est égal précisément à x, puisque

les concentrations en moles Cl^- et Mo^V sont les mêmes [7]. Ce rapport a été trouvé égal à 4, en accord avec la formule $(MoO_2)_4^{4+}$.

La formule de l'ion de base utilisé pour des calculs ultérieurs étant précisée, nous avons mis en évidence par spectrophotométrie les différentes espèces Mo^V—SCN^- formées en milieu aqueux.

La figure 2 représente l'évolution de la courbe d'absorption d'une solution de Mo^V à différents pH en présence de quantités variables de thiocyanate de potassium. La courbe (*a*) correspond à Mo^V pur, brun jaune; en milieu tamponné (pH compris entre 2 et 3), l'addition de KSCN transforme le spectre qui atteint une valeur limite (*b*) pour un rapport $SCN^-/Mo^V \geqq 100$. La solution orange présente un maximum à 330 mμ et renferme alors, et en totalité, un premier composé dénommé I.

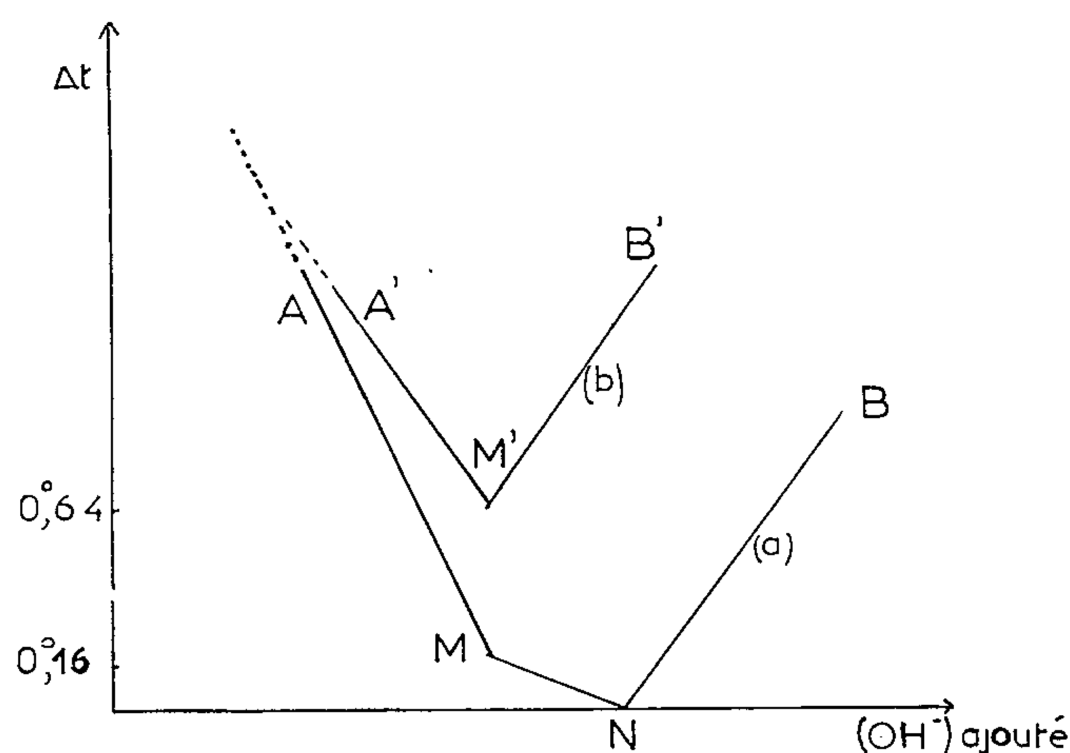


Fig. 1.

L'acidité croissant jusqu'à 0,5 N, il apparaît un nouveau maximum vers 510 mμ tandis que la solution devient rouge cerise (courbe *c*); cela traduit la formation d'un composé II dont il n'est pas possible de déterminer directement le spectre, aucune courbe limite n'ayant pu être obtenue. Une variation de pH ou de $(SCN)^-$ produit des modifications équivalentes du spectre : d'où II doit être à la fois plus acide et plus riche en thiocyanate que I.

A partir d'une acidité 0,5 N, pour de fortes teneurs en SCN^-, apparaît un point isobestique à 493 mμ signifiant la présence d'un nouveau composé appelé III; le maximum se déplace alors progressivement jusqu'à 460 mμ, la solution devenant rouge vif.

Une valeur limite de l'absorption (*d*) est obtenue pour $(H^+) = 3$ N et $SCN^-/Mo^V = 100$, indépendante de toute addition supplémentaire d'acide ou de thiocyanate : c'est le spectre de III pur.

Si l'absorption de I et de III est bien définie, le domaine d'existence de II est trop proche de ceux des deux autres pour être distinct, il n'apparaît qu'accompagné d'au moins l'un d'entre eux.

Pour déterminer son spectre, il faut étudier, soit des mélanges de II et III, soit de I et II. L'absorption de II différant beaucoup plus de celle de I que de celle de III, nous avons choisi des solutions ne renfermant que les deux premiers complexes, à condition d'être certain que III en est absent.

Or, la zone où coexistent II et III est bien déterminée, car toutes les courbes représentatives passent par le point isobestique à 493 mμ.

Lorsque, par diminution de H^+ ou SCN^-, elles s'en éloignent par apparition de I, on sera en présence, soit de I + II + III, soit de I + II. Pour

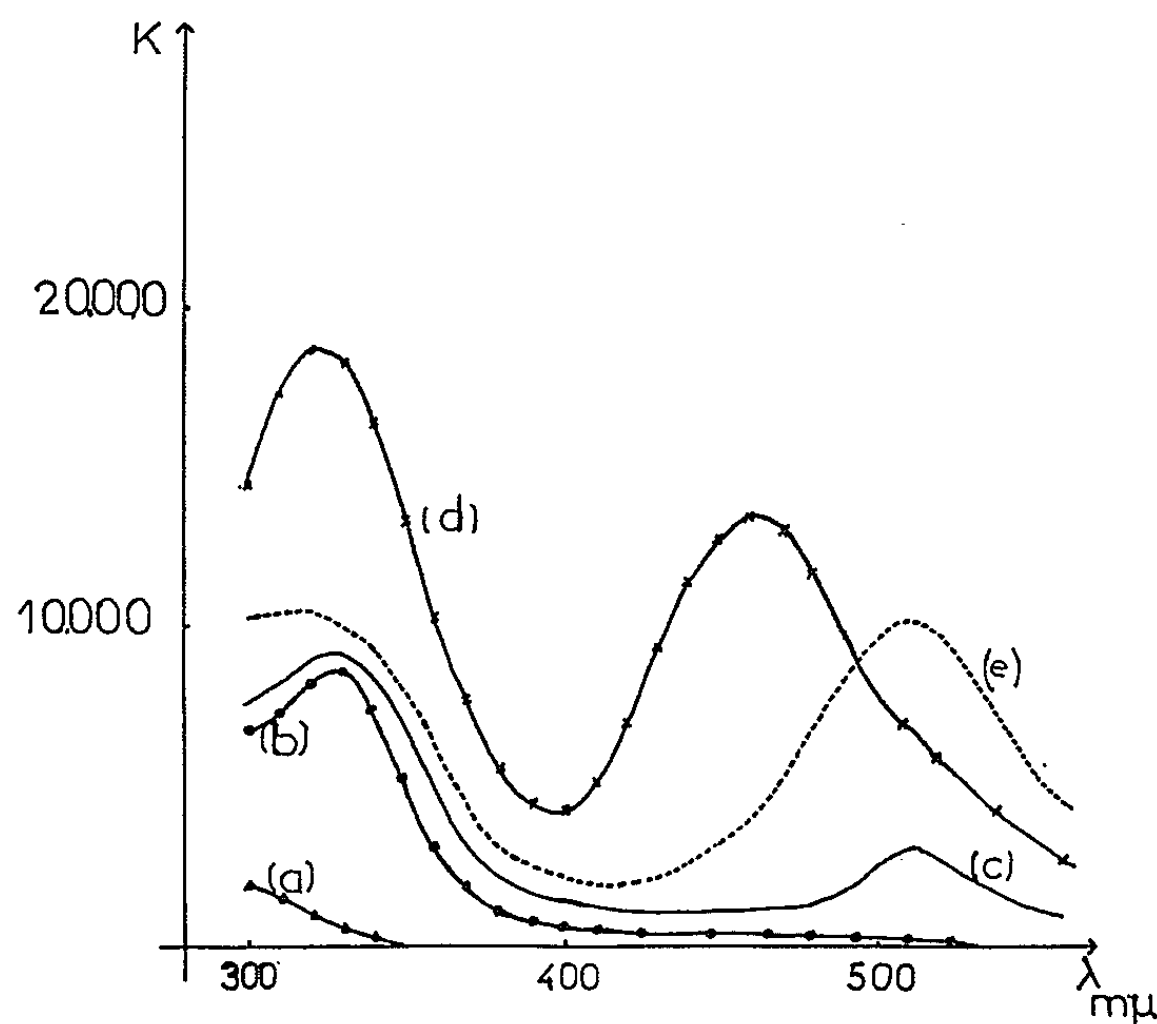


Fig. 2.

discerner entre ces deux cas, nous avons déterminé pour chaque solution le rapport $R = k460/k520$ absorptions mesurées aux longueurs d'onde présumées voisines des maximums de III et II, d'après l'étude ci-dessus.

Pour III pur, R = 2,26; puis il décroît pour les mélanges de II et III jusqu'à 0,78. Dès l'apparition de I (les spectres ne passent plus alors par le point isobestique), il continue à diminuer pour rester ensuite sensiblement constant et voisin de 0,4 dans un assez grand domaine de concentrations de H^+ et SCN^-; enfin il croît à nouveau et tend vers 2,2 pour I pur. Nous pouvons donc prévoir pour II un rapport R voisin de 0,4; en effet, tant que III est présent, R est plus élevé à cause de la forte absorption de III à 460 mμ. Par contre, lorsqu'il a disparu, R est imposé presque uniquement par II, car l'absorption de I est très faible dans cette région. Il faut atteindre une forte proportion de I pour que ce dernier influence à nouveau R dans le sens d'un accroissement, car pour I pur R = 2,2.

Nous avons donc choisi pour déterminer le spectre de II les mélanges pour lesquels R était voisin de 0,4, et formés, par conséquent, de I + II seulement.

Dans ces conditions, à une longueur d'onde donnée, l'absorption k est égale à

$$k = \beta k_{II} + (1 - \beta) k_I$$

en appelant β la fraction de II, k_I et k_{II} les coefficients respectifs de I et II.

Or, au point isobestique, k_{II} est connu et égal à 8 850, de même $k_I = 200$. On en déduit β.

Inversement, connaissant β et k_I pour tout mélange de I + II, on pourra déterminer k_{II} à toute longueur d'onde à partir de la précédente formule (*e*).

Les trois spectres étant connus, nous avons pu déterminer les formules des trois complexes, résultats qui seront exposés dans une prochaine publication.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) C. F. HISKEY et V. W. MELOCHE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1565.

(2) A. K. BABKO, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 17, 1947, p. 642.

(3) R. E. NEIMAN, M. I. MIKHAILOVSKAYA et E. S. ROMM, *Trudy. Voronezh. Univ.*, 32, 1953, p. 139-142.

(4) B. I. NABIVANETS, *Zhur. Neorg. Khim.*, 4, 1959, p. 1797-1802.

(5) B. E. REZNIK, R. É, DLUGACH et D. N. SHERSTYAK, *Izvest. Vysshikh. Ucheb. Zavedeniĭ, Khim. i. Khim. Teckhnol.*, 2, 1959, p. 674-678.

(6) J. P. SIMON et P. SOUCHAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 1402.

(7) En toute rigueur, il faudrait comparer les abaissements extrapolés à concentration nulle, mais cela est difficile à réaliser; il est d'ailleurs vraisemblable que l'abaissement moléculaire varie peu avec la concentration et de toutes façons dans le même sens pour les deux ions.

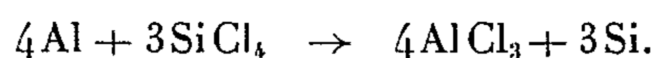
(*Laboratoire de Travaux pratiques, Chimie générale II,*
8, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Purification du bore élémentaire.* Note (*)
de MM. **Jean Cueilleron** et **Philippe Pichat**, présentée par M. Georges Champetier.

Les impuretés métalliques du bore sont éliminées sous forme de chlorures volatils à une température voisine de 1350°C par l'action du chlorure de bore.

Klynchnikov ([1]) a purifié du silicium par l'action du tétrachlorure de silicium à 1150°C.

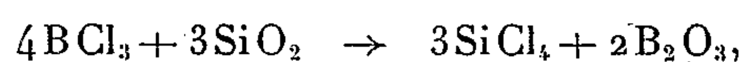
L'élimination de l'aluminium peut, par exemple, être représentée par l'équation



$$4\,Al + 3\,SiCl_4 \rightarrow 4\,AlCl_3 + 3\,Si.$$

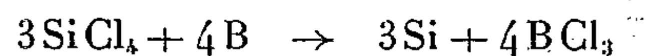
Cet auteur pense que cette méthode est « applicable à la purification du bore » mais l'appareillage en silice qu'il décrit, convenable pour la purification du silicium, serait attaqué par le chlorure de bore et par le bore.

En effet, nous avons observé dès 600°C les réactions suivantes :



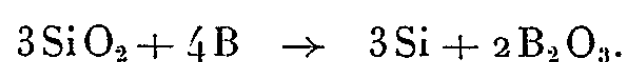
$$4\,BCl_3 + 3\,SiO_2 \rightarrow 3\,SiCl_4 + 2\,B_2O_3,$$

puis



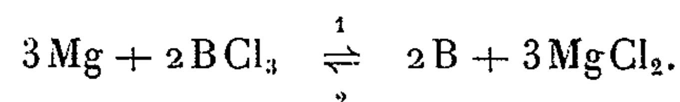
$$3\,SiCl_4 + 4\,B \rightarrow 3\,Si + 4\,BCl_3$$

et à température plus élevée :



$$3\,SiO_2 + 4\,B \rightarrow 3\,Si + 2\,B_2O_3.$$

Relativement à la purification du bore par BCl_3 bien qu'on ignore la forme sous laquelle existent les impuretés dans le bore impur [([2]), ([3])], on peut vraisemblablement représenter, par exemple, l'élimination du magnésium, contenu dans un échantillon de bore par l'équation



$$3\,Mg + 2\,BCl_3 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} 2\,B + 3\,MgCl_2.$$

Relativement à ceci l'étude thermodynamique que nous avons effectuée aux températures de 1100, 1300, 1500 et 1700°K indique que l'élimination des alcalins, des alcalino-terreux, de l'aluminium, du zinc et du magnésium est possible alors que celle du cuivre, du fer et du silicium ne l'est pas.

Du point de vue expérimental, nous avons résolu les problèmes de corrosion de l'appareillage posés d'une part par le bore, d'autre part par le trichlorure de bore et les chlorures des impuretés, en utilisant le réacteur suivant : le chlorure de bore gazeux circule dans un tube de silice trans-

parente (diamètre : 40-45 mm; longueur : 800 mm) refroidi par aspersion d'eau. Le bore est étendu en couche mince et régulière dans un tube de carbone vitreux préalablement boruré. Ce tube est placé dans le tube de silice et en est isolé par un support de nitrure de bore. Le tube de carbone vitreux est chauffé par induction haute fréquence. L'utilisation de carbone vitreux s'est imposée à la suite d'essais effectués avec du molybdène, du tungstène, du tantale et du graphite compact. Ce dispositif provoque en outre un gradient de température important, ce qui est favorable au déplacement des équilibres dans le sens correspondant à la formation des chlorures des impuretés du bore.

Après avoir dégazé le réacteur, on y introduit le chlorure de bore, puis on élève lentement la température. Dès 800°C environ, on voit se condenser sur les parois du tube de silice les chlorures des impuretés du bore qui ont été formées par action du chlorure de bore. Le débit de chlorure de bore a une grande incidence sur la purification; il doit être suffisamment important pour que les réactions d'équilibre ne s'inversent pas. La granulométrie du bore mis en expérience influe aussi considérablement sur la purification. Il paraît indispensable que la température soit assez élevée pour qu'il y ait destruction de la structure cristalline du bore soumis à l'action de $B\,Cl_3$; la purification se produit alors à la faveur d'une réorganisation du réseau cristallin [(10), (11)]. Il s'avère, comme le montrent les nombres donnés ci-dessous, qu'une température voisine de 1350°C est suffisante pour éliminer la plus grande partie des impuretés du bore.

Échantillon.	Durée du traitement (h).	t (°C).	Débit de $B\,Cl_3$ (l/h).	Mg %.	Si %.	Fe %.	Al %.	Cu %.	Zn %.
Bore préparé par réduction du chlorure de bore par le zinc.	Avant traitement			<0,02	<0,002	0,28	0,023	<0,002	15
	1	1 150	3	<0,02	<0,002	0,15	0,017	<0,002	11,4
	1	1 350	3	<0,02	<0,002	<0,15	<0,017	<0,002	<0,1
Bore préparé selon la méthode de Moissan.	Avant traitement			12,1	1,7	2,4	0,62	0,06	–
	1	1 150	3	1,42	1,2	2,3	0,43	0,04	–
	1	1 150	5	0,28	1	1,1	0,20	0,02	–
	1	1 350	5	0,17	0,97	1,1	0,12	0,01	–
	6	1 350	5	0,09	–	0,2	0,02	–	–

Les résultats analytiques ci-dessus ont été obtenus par spectrographie. Avant analyse, le bore est transformé en acide borique au moyen d'acide nitrique fumant RP, séché à 65°C puis mélangé à du graphite et à du nickel lequel constitue l'étalon interne.

En conclusion, le procédé de purification permet d'obtenir du bore contenant, par exemple, dans le cas du bore préparé selon la méthode de Moissan, 100 fois moins de magnésium et 30 fois moins d'aluminium que le bore initial.

(*) Séance du 21 décembre 1964

(1) N. G. KLYNCHNIKOV, *Zhur. Priklad. Kim.*, 29, 1956, p. 130-131.

(2) LYA. MARKOVSKII, K. KAJUTORSKAYA et D. KONDRASKEI, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 4, 1959, p. 771.

(3) V. I. MIKHEEVA, V. YU. MARKINA et O. N. KRYUKOVA, *Zhur. Neorg. Khim.*, 2, 1957, p. 1232-1241.

(4) V. I. MIKHEEVA, F. I. SHAMRAI et E. YA. KRYLOVA, *Ibid.*, 2, 1957, p. 1223-1231 et 1248-1253.

(5) H. S. COOPER, *Rare Metal Handbook*, Hampel C. A. Reinhold Ed. Ny., 5, 1961, p. 69-81.

(6) *Boron synthesis, Structure and properties*, Plenum Press. Inc. Ny, 1960.

(7) A. E. NEWKIRK, *Borax to Boranes*, A. C. S. Washington D. C., 1961.

(8) R. A. PASTERNAK, *Acta Cryst.*, 12, n° 8, 1951, p. 612-613.

(9) H. F. RIZZO et W. C. SIMMONS, *J. Elect. Soc.*, 109, 1962, p. 1079-1082.

(10) M. PICON, PH. PICHAT et J. CUEILLERON, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5877.

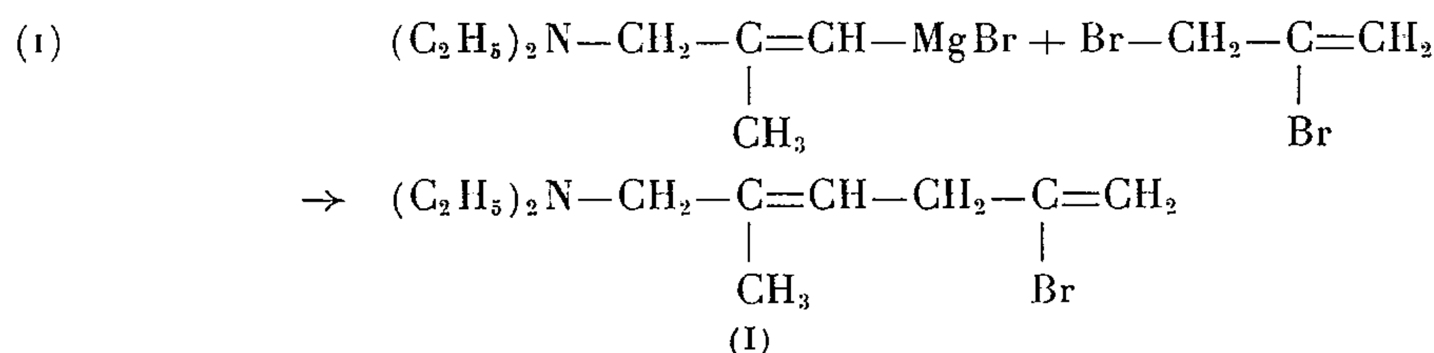
(11) J. E. HOARD, *Borax to Boranes*, A. C. S. Washington D. C., 1961.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie,
43, boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.*)

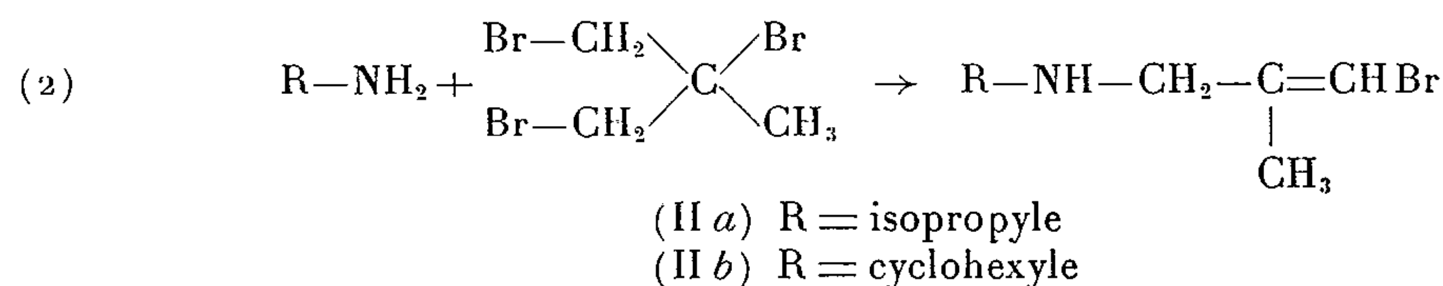
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du magnésium sur quelques amines tertiaires mono- ou dihalovinyliques.* Note (*) de M. **Paul Caubère**, présentée par M. Marcel Delépine.

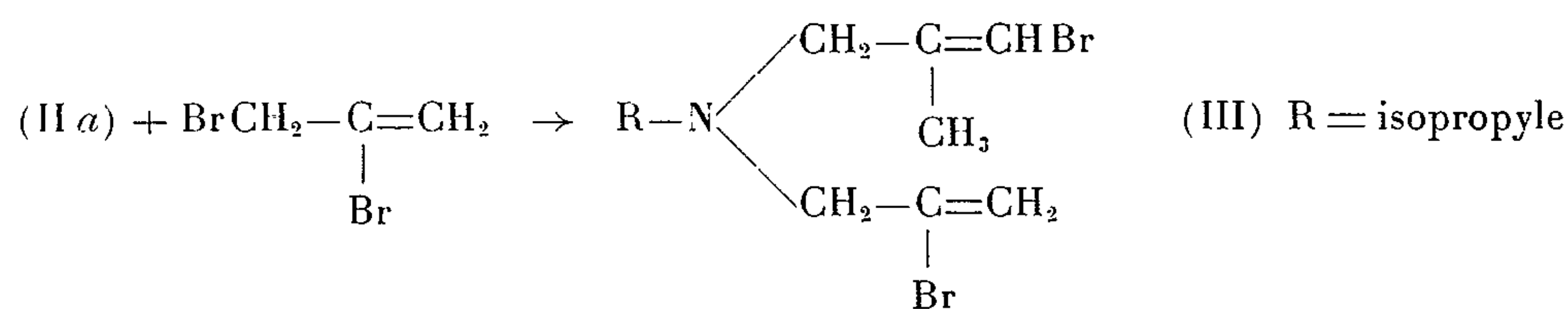
Nous avons préparé les magnésiens d'amines : 5-bromée 2.5-biéthylénique, β, γ'-dibromée β, β'-biéthylénique, γ, γ'-dibromées β, β'-biéthyléniques. Les meilleurs résultats, en condensations, ont été obtenus avec le monomagnésien.

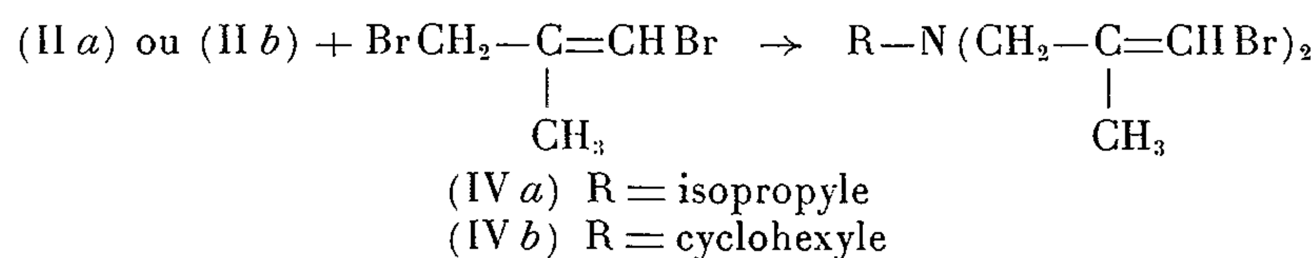
Préparation des amines bromées :



Ce produit a été obtenu dans un travail antérieur ([1]).







Produits.		É (°C/mm Hg).	n_D^t.	Rdt %.		C.	H.	N.	Br.
(I).	$C_{11}H_{20}NBr$....	$125\text{-}126/_{25}$	$1,4839^{24,5}$	30 (*)	calc. :	53,86	8,15	5,66	32,31
					tr. :	54,14	8,37	5,81	31,89
(II a).	$C_7H_{14}NBr$....	$72\text{-}73/_{20}$	$1,4800^{20}$	63 (**)	calc. :	43,76	7,34	7,29	41,59
					tr. :	43,71	7,51	7,18	41,41
(II b).	$C_{10}H_{18}NBr$...	$152/_{36}$	$1,5060^{25}$	73 (**)	calc. :	51,72	7,81	6,03	34,42
					tr. :	51,61	7,18	6,23	34,53
(III).	$C_{10}H_{17}NBr_2$...	$81\text{-}83/_{0,2}$	$1,5179^{16,5}$	51	calc. :	38,60	5,50	4,50	51,88
					tr. :	38,87	5,72	4,70	51,00
(IV a).	$C_{11}H_{19}NBr_2$...	$105/_{0,5}$	$1,5181^{18}$	66	calc. :	40,63	5,89	4,30	49,16
					tr. :	40,92	6,08	4,42	49,08
(IV b).	$C_{14}H_{23}NBr_2$...	$133\text{-}136/_{0,3}$ (***)	$1,5320^{24}$	50	calc. :	44,04	6,34	3,83	43,76
					tr. :	45,93	6,32	4,07	43,59

(*) Rendement par rapport au dibromé.
(**) Rendement par rapport au tribromé.
(***) Cristallise en glacière. Fond très bas, déliquescent à température ordinaire.

A. — *A partir du magnésien de* (I).

Réactif.		Produit obtenu.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	Rdt %.		Calculé.	Trouvé.
H_2O	A	$(C_2H_5)_2N{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ $C_{11}H_{21}N$	$68/_{12}$	$1,4535^{17}$	67	C : H : N :	78,97 12,65 8,37	78,77 12,77 8,24
$CH_3{-}CO{-}CH_3$	B	$(C_2H_5)_2N{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2{-}C({=}CH_2){-}C(OH)(CH_3)_2$ $C_{14}H_{27}NO$	$157{-}158/_{31}$	$1,4740^{23}$	42	C : H : N :	74,60 12,07 6,21	73,98 12,08 6,21
$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_3$	C	$(C_2H_5)_2N{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2{-}C({=}CH_2){-}C(OH)(CH_3)(CH_2{-}CH_3)$ $C_{15}H_{29}NO$	$143/_{15}$	$1,4765^{20}$	38	C : H : N :	75,25 12,21 5,85	75,41 11,94 5,92
$C_6H_5{-}CO{-}C_6H_5$ ...	D	$(C_2H_5)_2N{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2{-}C({=}CH_2){-}C(OH)(C_6H_5)_2$ $C_{24}H_{31}NO$	$197/_1$	$1,5716^{19}$	44	C : H : N :	82,47 8,94 4,00	82,12 8,88 4,08

B. — *A partir des magnésiens de* (III), (IV *a*) *et* (IV *b*).

Magnésien de	Réactif.	Produit obtenu.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	Rdt %.		Calculé.	Trouvé.
(III).......	H_2O	$>$–N$(CH_2-CH=CH_2)(CH_2-C(CH_3)=CH_2)$ $C_{10}H_{19}N$	49- 50/₁₂	$1,4451^{20}$	23	C : H : N :	78,36 12,49 9,14	78,62 12,21 9,10
	$CH_3-CO-CH_3$	$>$–N$(CH_2-C(=CH_2)-C(CH_3)_2OH)(CH_2-C(CH_3)=CH-C(CH_3)_2OH)$ $C_{16}H_{31}NO_2$	110/0,1	$1,4910^{20,4}$	5	C : H : N :	71,32 11,59 5,19	71,52 10,94 5,34
(IV *a*)	H_2O	$>$–N$(CH_2-C(CH_3)=CH_2)_2$ $C_{11}H_{21}N$	56- 60/₁₂	$1,4505^{16}$	53	C : H : N :	78,97 12,65 8,37	78,64 12,51 8,21
	$CH_3-CO-CH_2$	$>$–N$(CH_2-C(CH_3)=CH-C(CH_3)_2OH)_2$ $C_{17}H_{33}NO_2$	164-165/₁₂	$1,4885^{18,5}$	15	C : H : N :	72,03 11,73 4,94	72,16 11,92 5,01
	cyclohexanone (C_6H_{10}=O)	$>$–N$(CH_2-C(CH_3)=CH-C_6H_{10}OH)_2$ $C_{23}H_{41}NO_2$	184-186/0,6	$1,5171^{19}$	10	C : H : N :	75,97 11,36 3,85	76,79 11,26 4,30
(IV *b*)	H_2O	C_6H_{11}–N$(CH_2-C(CH_3)=CH_2)_2$ $C_{14}H_{25}N$	136/₃₃	$1,4760^{24}$	60	C : H : N :	81,09 12,15 6,75	80,83 12,37 6,92

Les bromés (I), (III), (IV *a*) et (IV *b*) attaquent le magnésium dans le T. H. F. et donnent un test de Gilman positif.

Le magnésien de (I) est assez fragile; les opérations de préparation, condensation et décomposition, doivent être effectuées le plus rapidement possible.

Tableau A : Les spectres infrarouges de ces produits sont en accord avec la structure. On note cependant que la bande forte de déformation vinylique se trouve à 920 cm^{-1} pour (A) et vers 905 cm^{-1} pour (B), (C) et (D).

Le spectre de R. M. N. de (B) est en parfait accord avec la structure.

Tableau B : Le premier de ces dimagnésiens donne de faibles rendements, même en hydrolyse, alors que les monomagnésiens des amines β (2) ou γ-bromovinyliques (1) se préparent très aisément.

Les alcools obtenus, souillés de produits bromés, nécessitent plusieurs rectifications; extrêmement visqueux, ils ne montrent aucune tendance à la cristallisation.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) P. CAUBERE, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 155.

(2) J. FICINI, G. SARRADE-LOUCHEUR et H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1219. T. CUVIGNY et H. NORMANT, *J. Organométal. Chem.*, 1, 1963, p. 20.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle synthèse de l'éther méthylique de la daphnorétine.* Note (*) de MM. **Berdj Kirkiacharian** et **Charles Mentzer**, présentée par M. Marcel Delépine.

En faisant réagir le coumarinyl-oxy-7 malonate d'éthyle sur le diméthoxy-3.4 phénol selon la méthode dite des « condensations thermiques », il est possible de préparer la [coumarinyl-oxy-7']-3 diméthoxy-6.7 hydroxy-4 coumarine dans laquelle le groupement OH peut être aisément remplacé par du brome sous l'effet du pentabromure de phosphore. L'action réductrice du zinc en milieu acide sur le dérivé bromé, aboutit à une substance identique à l'éther méthylique de la daphnorétine.

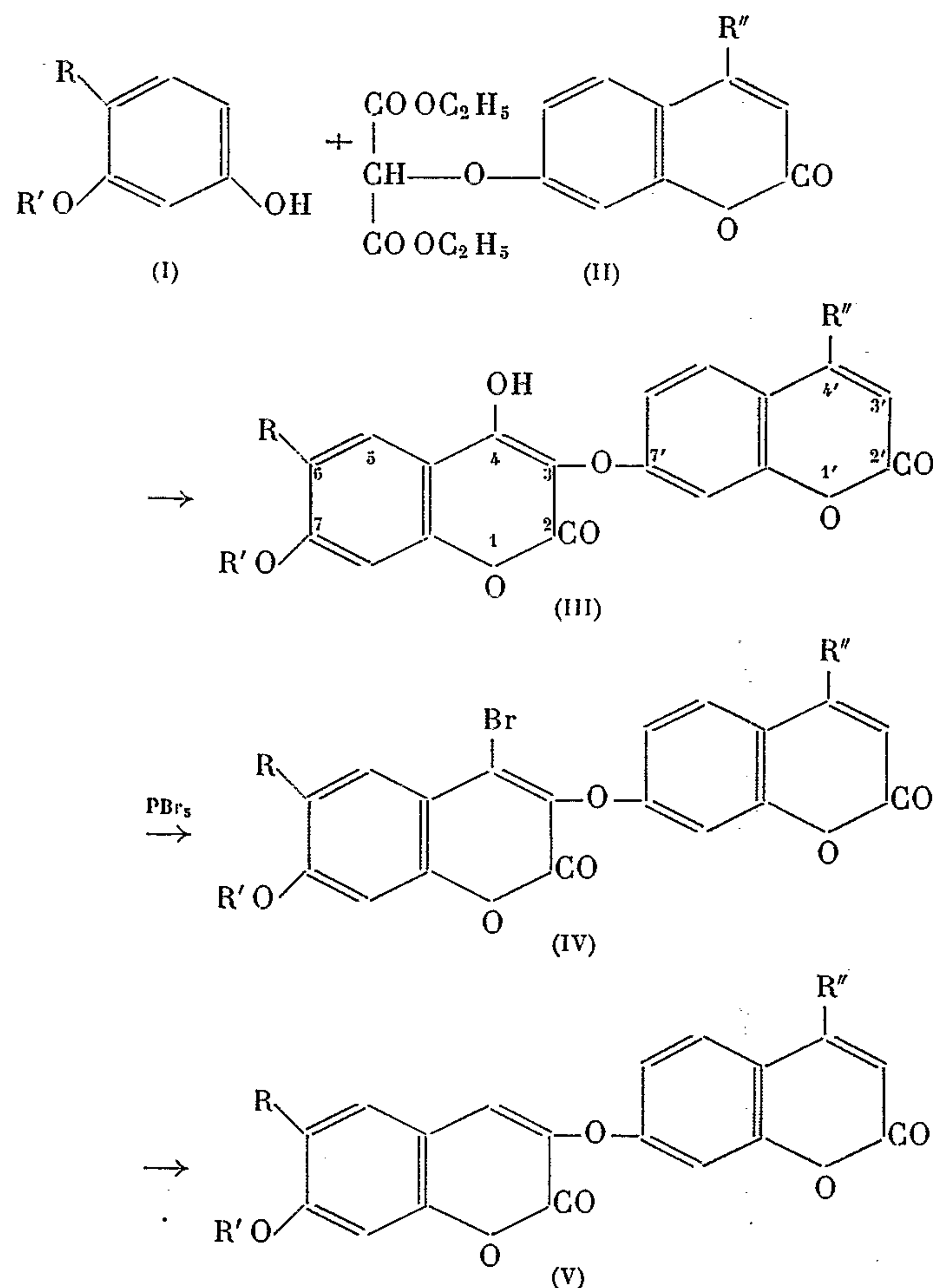
La daphnorétine (V) (R = OCH_3; R' et R″ = H) a été isolée récemment d'une espèce du genre « Daphné » (*D. mezereum* L., de la famille des Thyméliacées), où elle existe à côté de la daphnétine (dihydroxy-7.8 coumarine), de la daphnine (7β-glucoside de la daphnétine), et de l'ombelliférone (hydroxy-7 coumarine). Sa structure, élucidée par Tschesche et coll. [1] a été vérifiée en partie grâce à une méthode de synthèse de son éther méthylique. Mais une telle synthèse, consistant à faire agir le sel de potassium de l'ombelliférone sur la bromo-3 diméthoxy-6.7 coumarine selon Ullmann, n'apporte aucune certitude en ce qui concerne la position du groupement phénolique libre dans la molécule naturelle.

Sachant qu'il est possible de préparer des aryl-oxy-3 hydroxy-4 coumarines en chauffant un ester aryl-oxy-malonique en présence d'un phénol [4], nous avons pensé qu'en généralisant un tel procédé à la condensation thermique des phénols avec des esters d'un acide coumarinyl-oxy-malonique, il devait être possible d'accéder en trois étapes à la molécule (V) (R = OCH_3; R' et R″ = H) de structure non ambiguë.

En vue de vérifier une telle hypothèse, nous avons commencé par appliquer la méthode à la synthèse de modèles simplifiés, réalisables en partant de matières premières peu coûteuses. Ainsi le méthyl-4 coumarinyl-oxy-7 malonate d'éthyle (II : R″ = CH_3), facilement accessible en partant de la méthyl-4 ombelliférone, se condense aisément avec l'éther monométhylé de la résorcine (I : R = H; R' = CH_3) en donnant naissance à un isomère de la méthyl-4' daphnorétine (III : R = H; R' et R″ = CH_3). De même, l'ester (II) (R″ = H) nous a permis de préparer une isodaphnorétine (III) (R et R″ = H; R' = CH_3) non encore décrite dans la littérature.

Forts de ces résultats, nous avons alors fait réagir l'ester (II) (R″ = H) sur le phénol (I) (R = OCH_3; R' = CH_3) qui est plus rare mais qui nous a conduits directement au squelette de la daphnorétine elle-même. La substance (III) (R = OCH_3; R' = CH_3; R″ = H) ainsi synthétisée a été traitée par le pentabromure de phosphore, en vue du remplacement du groupement OH en 4 par un atome de brome [2]. Enfin, l'hydrogénolyse de la liaison carbone-brome a pu être effectuée par le zinc dans l'alcool chlorhydrique, conformément à une technique dérivée de celle qui a été

précédemment généralisée [(5), (6)]. Le méthyléther que nous avons pu préparer de cette façon est en tous points identique à la substance obtenue par Tschesche et coll. par méthylation de la daphnorétine naturelle (1). La généralisation de cette nouvelle méthode à la synthèse de la daphnorétine elle-même est en cours et fera l'objet de la thèse de l'un de nous (3).



Partie expérimentale. — [*Méthyl-4' coumarinyl-oxy-7'*]-3, *hydroxy-4, méthoxy-7 coumarine* $C_{20}H_{14}O_7$ (III avec R = H, R' et R" = CH_3). — 3,34 g de méthyl-4 coumarinyl-oxy-7 malonate d'éthyle (0,01 mol) et 1,36 g d'*o*-méthyl résorcine (0,011 mol) sont chauffés 2 h à 230-240° sous azote sec; le produit de condensation est traité selon la technique habituelle (4). Rdt 64 % en produit brut. Après recristallisation dans le mélange toluène-méthanol (1/3) on obtient une substance fondant à 308-309°.

Analyse : calculé %, C 65,57; H 3,85; trouvé %, C 65,29; H 4,07.

Dérivé acétylé : ($C_{22}H_{16}O_8$) : F 225-226°.

Analyse : calculé %, C 64,7; H 3,89; trouvé %, C 64,4; H 3,80.

[*Coumarinyl-oxy-7'*]-3 *hydroxy-4 méthoxy-7 coumarine* $C_{19}H_{12}O_7$. — La technique décrite ci-dessus nous a permis d'obtenir, en partant du

coumarinyl-oxy-7 malonate d'éthyle et de l'*o*-méthyl résorcine, une substance fondant à 325-326° après recristallisation dans les mélanges toluène-acétone (3/1) et tétrahydrofuranne-éthanol-eau (3/2/1).

Analyse : calculé %, C 64,77; H 3,43; trouvé %, C 64,42; H 3,35.

[Coumarinyl-oxy-7']-3, diméthoxy-6.7, hydroxy-4 coumarine $C_{20}H_{14}O_8$. — Dans ce cas particulier, la condensation thermique a été réalisée au sein du vératrol en guise de solvant et a abouti, en partant du diméthoxy-3.4 phénol et du coumarinyl-oxy-7 malonate d'éthyle (4 h à 230-240°) à une substance fondant à 310-315° (Rdt 52 %). Malgré plusieurs recristallisations dans l'alcool-T. H. F.-H_2O (4/2/1) ce point de fusion n'a pas pu être amélioré.

Analyse : calculé %, C 62,82; H 3,66; trouvé %, C 62,39; H 4,04.

Bromo-4 [coumarinyl-oxy-7']-3 diméthoxy-6.7 coumarine $C_{20}H_{13}O_7Br$. — Le remplacement de l'hydroxyle de la substance précédente par un atome de brome a été réalisé en présence de PBr_5 selon une technique qui sera publiée ultérieurement ([3]). Rdt 65 %; aiguilles jaunes fondant à 297-300° après recristallisation dans un mélange T. H. F.-éthanol-$CHCl_3$-H_2O.

o-méthyl-daphnorétine $C_{20}H_{14}O_7$. — L'hydrogénolyse du dérivé bromé précédemment décrit s'effectue avec un rendement pratiquement théorique, dans l'alcool chlorhydrique en présence de zinc en poudre grossière ([2]); F 231° après une seule cristallisation dans le mélange T. H. F.-éthanol-eau (3/1/1); une deuxième recristallisation dans le méthanol-acétone (9/1) n'a pas modifié ce point de fusion. De même que le produit de méthylation de la daphnorétine naturelle, ce composé présente en solution chloroformique une magnifique fluorescence bleu violacé à la lumière du jour; les spectres ultraviolet (max. à 227, 262, 324 et 339 mμ dans l'éthanol) et infrarouge (bandes à 1715 cm^{-1}, 1270-1280 cm^{-1} et entre 1100 et 1270 cm^{-1}) sont également conformes à ceux qui sont décrits dans la littérature ([1]).

Analyse : calculé %, C 65,57; H 3,85; trouvé %, C 65,33; H 3,87.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

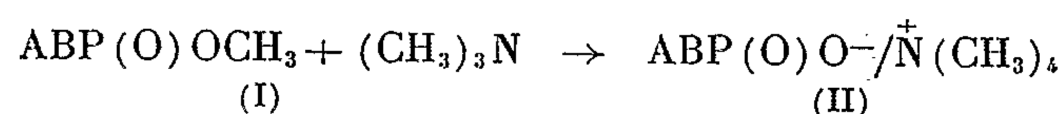
([1]) R. Tschesche, U. Schacht et G. Legler, *Ann.*, 662, 1963, p. 113-125.
([2]) B. Kirkiacharian et C. Mentzer, Travail en cours.
([3]) B. Kirkiacharian, *Thèse de Doctorat ès sciences* en cours de préparation.
([4]) B. Kirkiacharian, D. Billet et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2676.
([5]) C. Mentzer et P. Meunier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, [5], 10, 1943, p. 360.
([6]) M. J. D. Van Dam, *Rec. Trav. chim.*, 83, 1964, p. 39-49.

(*Laboratoire de Chimie, Muséum*, 63, *rue Buffon, Paris*, 5e.)

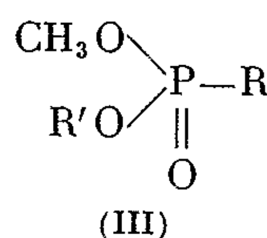
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des halogénures d'alcoyle sur les sels de tétraméthylammonium des alcoylphosphonates. Étude cinétique des réactions de quaternisation et d'alcoylation.* Note (*) de MM. **Pierre Chabrier**, **Nguyen Thanh Thuong** et Mme **Micheline Lao-Colin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs étudient les vitesses de formation des O-méthyl alcoyl ou aralcoyle phosphonates de tétraméthylammonium et les vitesses d'estérification de ces sels par le bromure d'éthyle et montrent que ces vitesses varient en sens inverse.

Dans des Notes précédentes [(1) à (6)] nous avons signalé que les dérivés trisubstitués des acides dérivés du phosphore pentavalent de formule générale (I) se fixaient sur la triméthylamine en conduisant aux sels de tétraméthylammonium (II) :

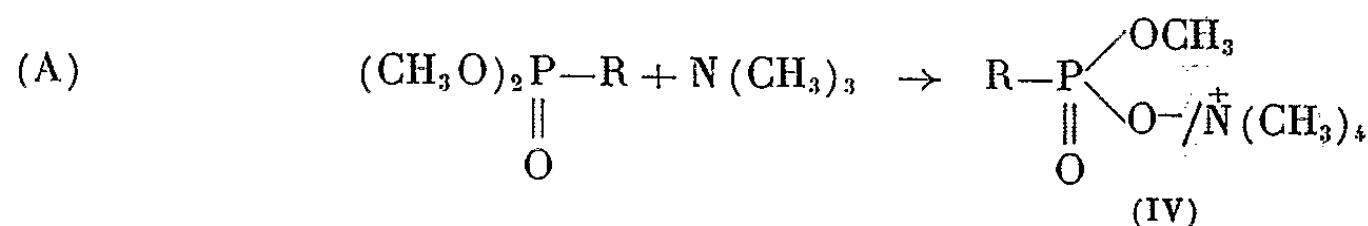


Plus récemment, nous avons décrit (7) une nouvelle méthode de préparation des alcoyl et aralcoyle phosphonates de O-méthyl O-alcoyl ou aralcoyl (III)

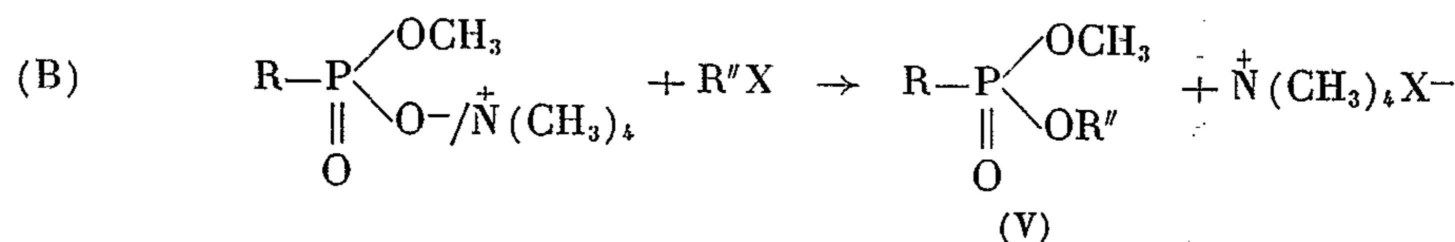


Dans cette Note, nous étudierons :

— la cinétique de la réaction de formation des sels de tétraméthylammonium (IV) selon l'équation (A)

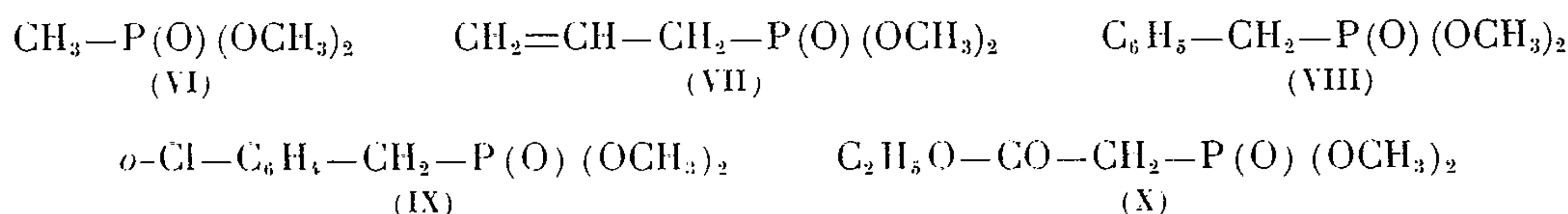


— la cinétique de la réaction de formation des dérivés trisubstitués (V) selon l'équation (B)



et tenterons d'établir les relations entre ces deux réactions.

*Action des alcoyl ou aralcoyl phosphonates d'*O-O-*diméthyl sur la triméthylamine.* — Les composés étudiés ici sont les suivants [form. (VI) à (X)] :



$CH_3-P(O)(OCH_3)_2$ (VI) $\quad CH_2=CH-CH_2-P(O)(OCH_3)_2$ (VII) $\quad C_6H_5-CH_2-P(O)(OCH_3)_2$ (VIII)

o-$Cl-C_6H_4-CH_2-P(O)(OCH_3)_2$ (IX) $\quad C_2H_5O-CO-CH_2-P(O)(OCH_3)_2$ (X)

Afin d'étudier cette réaction de quaternisation, nous avons engagé les corps réagissants en proportions stœchiométriques (0,1 mol) dans une série d'ampoules scellées, placées dans un bain thermostaté qui fixe la température de la réaction.

On suit la vitesse de la combinaison en prélevant dans le temps une ampoule et en dosant par acidimétrie l'amine libre n'ayant pas encore réagi.

La réaction est du second ordre comme nous l'avons déjà montré pour d'autres exemples.

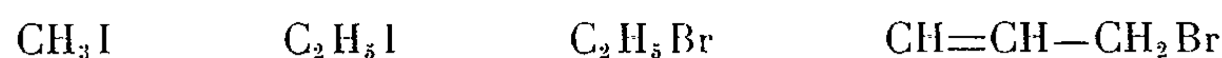
Le tableau I indique les constantes de vitesse dans l'acétone à 100°.

TABLEAU I.

Constantes de vitesse ($K = 1\ mol^{-1}.h^{-1}$) *à* 100° *en milieu acétonique anhydre.*

Composés étudiés.	K ($l\ mol^{-1}.h^{-1}$).	Rapport $\frac{K}{K_{VI}}$.	Composés étudiés.	K ($l\ mol^{-1}.h^{-1}$).	Rapport $\frac{K}{K_{VI}}$.
(VI).........	0,341	1	(IX)..........	1,80	5,27
(VII)..........	0,69	2,02	(X)...........	5,04	14,7
(VIII).........	1,28	3,75			

Action des halogénures d'alcoyl sur les sels de tétraméthylammonium dérivés des composés (VI) *à* (X). — Les halogénures d'alcoyle utilisés sont les suivants :



$CH_3I \quad C_2H_5I \quad C_2H_5Br \quad CH=CH-CH_2Br$

Les composés réactants ont été engagés en proportions stœchiométriques dans une série d'ampoules scellées, placées dans un bain thermostaté. On suit la vitesse de la réaction en dosant l'halogène ionisé par potentiométrie.

Ces réactions ont été effectuées :

— en milieu chloroformique et en milieu acétonitrile à partir de l'O-méthyl méthylphosphonate de tétraméthylammonium et des quatre halogénures d'alcoyle à différentes températures. Le tableau II présente les résultats obtenus;

— en milieu chloroformique à 100° à partir des sels de tétraméthylammonium des composés (VI), (VII), (VIII), (IX) et (X) et du bromure d'éthyle. Le tableau III présente les résultats obtenus.

L'examen du tableau II montre que pour les solvants protiques utilisés la vitesse de la réaction d'alcoylation varie en fonction de la constante diélectrique du solvant.

TABLEAU II.

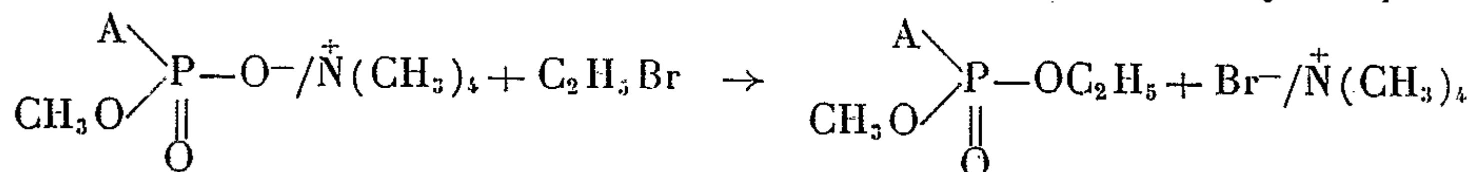
Constantes de vitesse (K = 1 mol⁻¹.h⁻¹).

$$CH_3-P(=O)(OCH_3)-O^-/\overset{+}{N}(CH_3)_4 + RX \rightarrow CH_3-P(=O)(OCH_3)-OR$$

Solvant.	Température (°C).	RX. CH_3I.	C_2H_5I.	C_2H_5Br.	$CH_2{=}CH{-}CH_2Br$.
Chloroforme	100	44,8	30,4	11,1	51,1
	77	6,4	-	1,4	8
	63	1,9	-	0,3	2,7
Acétonitrile	63	85,2	-	7,8	100

TABLEAU III.

Constantes de vitesse (K = 1 mol⁻¹.h⁻¹) *à* 100° *en milieu chloroformique.*



Composés étudiés A.	K (1 mol⁻¹.h⁻¹).	Rapport $\frac{K}{K_{VI}}$.
CH_3O (VI)	11,1	1
$CH_2{=}CH{-}CH_2O$ (VII)	9,7	0,87
$C_6H_5{-}CH_2O$ (VIII)	8,5	0,76
o-Cl$-C_6H_4-CH_2O$ (IX)	6,70	0,60
$C_2H_5O{-}CO{-}CH_2O$ (X)	5,05	0,45

Si l'on considère le rapport des coefficients de vitesse K/K_{VI} (K_{VI} étant pris pour unité), l'examen comparé des tableaux I et III montre que les rapports des vitesses de formation des O-méthyl alcoyl ou aralcoylphosphonates de tétraméthylammonium (tableau I) et ceux des vitesses d'alcoylation par le bromure d'éthyle de ces mêmes sels (tableau III) varient en sens inverse.

Ces données seront complétées et leurs aspects théoriques développés dans un autre Mémoire.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) P. CHABRIER et M. SELIM, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2730.
(2) J. CHEYMOL, P. CHABRIER, M. SELIM et N. T. THUONG, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1240.
(3) P. CHABRIER, M. SELIM et A. ROMAIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2788.
(4) P. CHABRIER, N. T. THUONG et C. CLERGUE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1816.
(5) P. CHABRIER, N. T. THUONG, G. CLERGUE et E. LARRUAT, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2846.
(6) N. T. THUONG, C. CLERGUE, E. LARRUAT et P. CHABRIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 1407.
(7) P. CHABRIER, N. T. THUONG et F. CONVERT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2244.

(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine de Paris, C. N. R. S.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques propriétés des α-cétols.* Note (*) de MM. **Jean Colonge** et **Yves Vaginay**, présentée par M. Marcel Delépine.

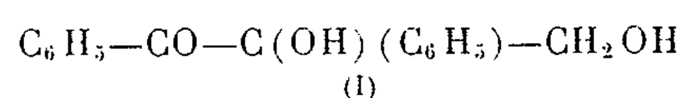
Mise en évidence de la mobilité de l'hydrogène non fonctionnel du carbone alcoolique des α-cétols primaires et secondaires par la réaction de condensation avec les aldéhydes et par la réaction de Mannich.

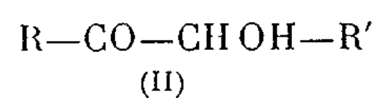
L'un de nous [1] a déjà montré que l'hydrogène non fonctionnel du carbone alcoolique des α-cétols secondaires présente une certaine réactivité et qu'il peut être mobilisé dans des réactions de Michael telles que la cyanoéthylation. Il était intéressant de connaître si cette mobilité pouvait se manifester dans les réactions d'aldolisation. On connaît un cas de condensation de ce genre, c'est celui de la benzoïne avec le formaldéhyde [2] qui fournit le cétol (I). En fait, les α-cétols primaires et secondaires aliphatiques (II) réagissent bien avec le formaldéhyde et l'acétaldéhyde pour donner les cétodiols vicinaux (III); de même, les cétols cyclohexaniques (IV) fournissent avec le formaldéhyde les cétodiols cycliques (V).

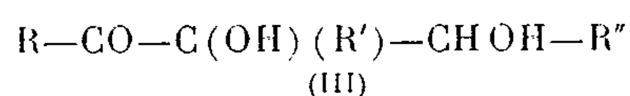
La condensation est catalysée par la potasse en solution alcoolique et elle est conduite en atmosphère d'azote pour éviter les phénomènes d'oxydation.

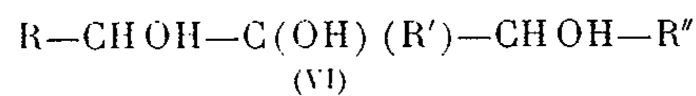
Les cétodiols (III) et (V) sont des liquides sirupeux, assez peu stables, s'oxydant à l'air; par hydrogénation catalytique, ils conduisent aux glycérols (VI).

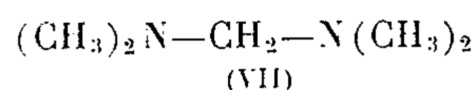
D'autre part, en essayant d'appliquer la réaction de Mannich avec les α-cétols, selon le procédé classique, on n'aboutit qu'à de mauvais résultats peu reproductibles; par contre, en utilisant la méthode de Rivière [3] aux tétralcoyldiaminométhanes tels que (VII), on obtient assez facilement les cétols-amines (VIII), composés peu stables, s'altérant peu à peu en jaunissant.

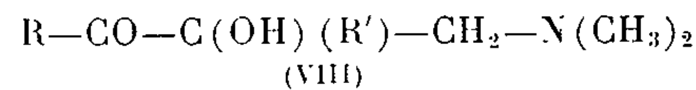

$C_6H_5-CO-C(OH)(C_6H_5)-CH_2OH$ (I)

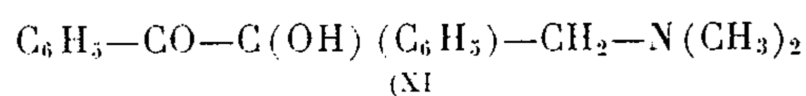

$R-CO-CHOH-R'$ (II)

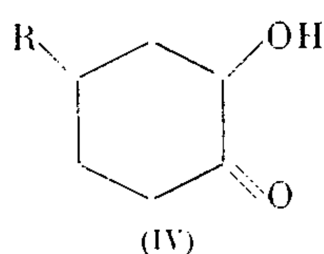

$R-CO-C(OH)(R')-CHOH-R''$ (III)


$R-CHOH-C(OH)(R')-CHOH-R''$ (VI)

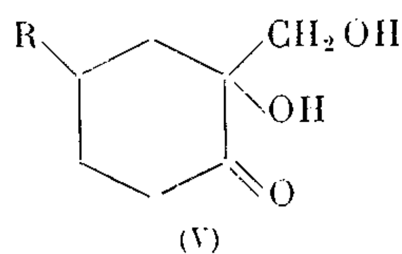

$(CH_3)_2N-CH_2-N(CH_3)_2$ (VII)


$R-CO-C(OH)(R')-CH_2-N(CH_3)_2$ (VIII)

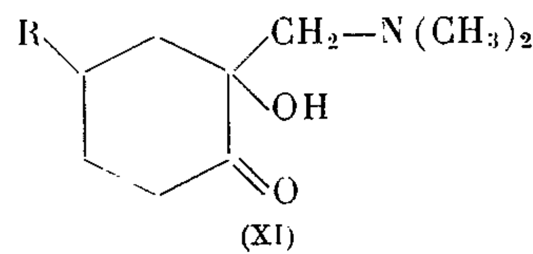

$C_6H_5-CO-C(OH)(C_6H_5)-CH_2-N(CH_3)_2$ (XI



(IV)



(V)



(XI)

Méthyl-2 butanediol-1.2 one-3 $C_5H_{10}O_3$ (III*a*, R = R′ = CH_3, R″ = H) : action du formaldéhyde sur l'acétoïne, Rdt 60 %; liquide, $É_{1,3}$ 66-67°; composé déjà préparé par l'un de nous [4] par une autre voie.

Méthyl-2 pentanediol-1.2 one-3 $C_6H_{12}O_3$ (III*b*, R = C_2H_5, R′ = CH_3, R″ = H) : action du formaldéhyde sur la pentanol-2 one-3, Rdt 61 %; liquide visqueux, $É_{1,7}$ 84-85°; composé déjà décrit [4].

Diméthyl-4.4 pentanediol-1.2 one-3 $C_7H_{14}O_3$ (III*c*, R = *t*.C_4H_9, R′ = R″ = H) : action du formaldéhyde sur la diméthyl-3.3 butanol-1 one-2, Rdt 45 %; liquide visqueux, $É_{0,9}$ 83°; n_D^{25} 1,4531.

Méthyl-3 pentanediol-2.3 one-4 $C_6H_{12}O_3$ (III*d*, R = R′ = R″ = CH_3) : action de l'acétaldéhyde sur l'acétoïne, Rdt 60 %; liquide visqueux, $É_{1,5}$ 64°; n_D^{25} 1,4492.

Méthyl-3 hexanediol-2.3 one-4 $C_7H_{14}O_3$ (III*e*, R = C_2H_5, R′ = R″ = CH_3) : action de l'acétaldéhyde sur la pentanol-2 one-3, Rdt 47 %; liquide visqueux, $É_{1,5}$ 80°; n_D^{25} 1,4489.

Hydroxyméthyl-1 cyclohexanol-1 one-2 $C_7H_{12}O_3$ (V, R = H) : action du formaldéhyde sur la cyclohexanol-1 one-2, Rdt 52 %; liquide visqueux, $É_{0,7}$ 91°; n_D^{25} 1,4943.

Diméthyl-4.4 pentanetriol-1.2.3 $C_7H_{16}O_3$ (VI, R = *t*.C_4H_9, R′ = R″ = H) : hydrogénation catalytique de (III*c*), Rdt 70 %; solide, F 129° (alcool).

Méthyl-3 pentanetriol-2.3.4 $C_6H_{14}O_3$ (VI, R = R′ = R″ = CH_3) : hydrogénation catalytique de (III*d*), Rdt 53 %; liquide visqueux, $É_{1,5}$ 100°; n_D^{25} 1,4657.

Méthyl-3 hexanetriol-2.3.4 $C_7H_{16}O_3$ (VI, R = R′ = CH_3, R″ = C_2H_5) : hydrogénation catalytique de (III*e*); Rdt 65 %; liquide très visqueux, $É_{1,2}$ 104°; n_D^{25} 1,4650.

Diméthylamino-1 méthyl-2 butanol-2 one-3 $C_7H_{15}NO_2$ (VIII, R = R′ = H, R″ = CH_3) : huile jaune clair, $É_{0,8}$ 69°; Rdt 35 %.

Diméthylamino-1 méthyl-2 pentanol-2 one-3 $C_8H_{17}NO_2$ (VIII, R = R″ = CH_3, R′ = H) : huile jaune, $É_{0,3}$ 64°; Rdt 19 %.

Diméthylamino-1 diméthyl-4.4 pentanol-2 one-3 $C_9H_{19}NO_2$ (VIII, R = R′ = CH_3, R″ = H) : huile jaune, $É_1$ 55°; Rdt 20 %; *picrate*, F 138°.

Diméthylamino-1 cyclohexanol-1 one-2 $C_9H_{17}NO_2$ (XI, R = H) : huile incolore, $É_{0,7}$ 69°; d_4^{25} 1,019; n_D^{25} 1,4733; Rdt 24 %; *picrate*, F 135°.

Diméthylamino-1 méthyl-5 cyclohexanol-1 one-2 $C_{10}H_{19}NO_2$ (XI, R = CH_3) : huile, $É_{0,2}$ 64°; Rdt 20 %.

Diméthylamino-1 *diphényl*-2.3 *propanol*-2 *one*-3 $C_{17}H_{19}NO_2$ (X) : aiguilles incolores (alcool), F 70°; Rdt 80 %; *picrate*, F 186°; ce composé a déjà été décrit (5) avec F 54°.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) J. COLONGE et P. BRISON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 96 et 98.
(2) A. KUSIN, *Ber.*, 68, 1935, p. 2169.
(3) H. RIVIÈRE, *Ann. Chim.*, 5, 1960, p. 1273.
(4) J. COLONGE et L. CUMET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 14, 1947, p. 840.
(5) W. RIED et G. KEIL, *Ann. Chem.*, 605, 1957, p. 167.

(*Faculté des Sciences, Chimie organique,*
1, *rue Raulin, Lyon,* 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Incorporation de l'acide phénylpyruvique*-[^{14}C]-3 *dans les composés flavoniques de* Prunus Mahaleb. Note (*) de M. **Albert Ville**, Mme **Roselyne Ville** et M. **Henri Pacheco**, présentée par M. Marcel Delépine.

Prunus Mahaleb incorpore l'acide phénylpyruvique-[^{14}C]-3 dans la prunine, la glucosyl-7-aromadendrine, la glucosyl-7-taxifoline, la naringénine, l'aromadendrine, la taxifoline, la génistéine.

Plusieurs auteurs ont apporté la preuve expérimentale que différentes unités C_6-C_3 (du type phénylpropane) peuvent être incorporées par les végétaux dans la lignine et dans divers composés flavoniques [(1) à (4)]. Parmi ces unités, l'acide phénylpyruvique, précurseur vraisemblable de l'acide cinnamique, est incorporé dans la lignine (5), mais son incorporation dans les composés flavoniques ne paraissait pas avoir été démontrée. Les résultats des expériences rapportées ici confirment que cette unité C_6-C_3 est utilisée dans cette voie biogénétique par *Prunus Mahaleb*.

L'acide phénylpyruvique-[^{14}C]-3 a été préparé suivant la technique d'Erlenmeyer (6); 12 mg de sel de potassium de cet acide (activité spécifique : 250 μCi/mM), dissous dans 10 ml d'eau distillée, ont été administrés, au mois de mai, par l'extrémité d'une branche (longueur : 1 m; diamètre : 1 cm) d'un *Prunus Mahaleb*, suivant la technique de Mentzer (7). Après 24 h, toute la solution a été absorbée et la radioactivité se trouve localisée près du point d'injection, surtout dans les feuilles. Après 58 jours, la radioactivité a progressé de 50 cm. La portion de branche radioactive est coupée, les feuilles sont séparées et le bois (58 g), après broyage, est épuisé à l'aide de 5×200 ml d'éthanol bouillant. Les extraits alcooliques réunis sont concentrés à sec; le résidu (2,4 g) est épuisé avec 10×50 ml d'éther qui dissout les aglycones (extrait I); le résidu, insoluble dans l'éther, est dissous dans un mélange éthanol-eau (1-1) (extrait II).

Chaque extrait déposé sous forme d'un trait sur des feuilles de papier Whatmann n° 1, larges de 40 cm, a été soumis à la chromatographie descendante, en présence de substances de référence. Celles-ci, révélées par vaporisation d'une solution d'acide sulfanilique diazoté à 2 %, permettent de localiser des zones dont les produits sont élués à l'aide de l'éthanol bouillant. Chaque éluat est chromatographié une deuxième et même, dans certains cas, une troisième fois, en utilisant chaque fois un solvant d'entraînement différent. A cause de la faible quantité de substances, nous avons vérifié leur pureté et nous les avons dosées, après la dernière élution, par spectrophotométrie dans l'ultraviolet, afin de déterminer leur radio-

activité spécifique (*voir* tableau). En outre, pour la prunine et la glucosyl-7-aromadendrine, la valeur de la radioactivité spécifique ainsi déterminée a été confirmée de la façon suivante :

Extraits.	Chromatographies.	1.	2.	3.	Substances.	Activités spécifiques (c/mn/mM).
I.	Solvants d'entraînement...	Ac OH-eau 2-98	Benzène-acide propionique-eau 2-2-1	*n*-propanol-eau 15-85	-	-
	R_f des zones étudiées.........	0,10	0,58	0	Génistéine	Non déterminée
				0,23	Naringénine	»
		0,35	0,10	-	Aromadendrine	73 500 ± 7 000
			0,33	-	Taxifoline	30 400 ± 3 000
II.	Solvants d'entraînement...	*n*-butanol-Ac OH-eau 70-18-12	Ac OH-eau 2-98	Ac OH-eau 15-85	-	-
	R_f des zones étudiées.........	0,25	0,60	-	Glucosyl-7-taxifoline	38 000 ± 3 500
		0,54	0,44	0,62	Prunine	187 000 ± 6 000
			0,58	0,74	Glucosyl-7-aromadendrine	73 000 ± 3 000

Prunine. — 2,7 mg de prunine provenant de l'éluat et 12 mg de prunine naturelle inerte [8] sont dissous dans un mélange alcool-eau (1-1); 8,5 mg de prunine d'activité spécifique : 35 000 ± 1000 c/mn/mM cristallisent; en tenant compte de la dilution, l'activité spécifique de la prunine d'extraction serait : 192 000 ± 5 500 c/mn/mM, valeur qui correspond à celle mesurée.

L'hydrolyse de la prunine (6 mg) par l'acide chlorhydrique (1,5 N, 8 ml, ébullition 2 h 30 mn) libère glucose et naringénine qui sont purifiés par chromatographie sur papier. Le glucose ne recèle aucune radioactivité, tandis que la naringénine a une activité spécifique de : 36 400 ± 3 000 c/mn/mM.

Glucosyl-7-aromadendrine. — 0,8 mg de glucoside provenant de l'éluat et 5,6 mg de glucoside naturel inerte [9] sont dissous dans 2 ml d'eau contenant 20 mg de bisulfite de sodium et convertis, par ébullition de la solution, en glucosyl-7-kaempférol [10]. Ce glucoside est purifié par chromatographie (butanol-acide acétique-eau, 70-18-12, R_f 0,30). On obtient 2 mg de glucoside d'activité spécifique : 9 000 ± 400 c/mn/mM; cette activité, compte tenu de la dilution de la glucosyl-7-aromadendrine, correspond à une activité de 72 000 ± 3 200 c/mn/mM, valeur en accord avec celle mesurée.

Jusqu'à présent, personne ne paraissait avoir montré l'incorporation d'une unité C_6-C_3 dans des glucosylflavanones et flavanonols. En mesurant

l'évolution de l'activité spécifique de chaque composé en fonction du temps, nous essayons de déterminer :

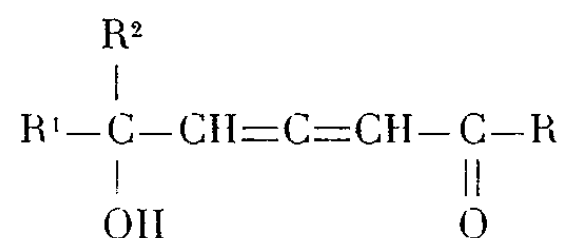
— si les glucosyl-7-flavanones ou chalcones sont converties en glucosyl-7-flavanonols ou flavonols correspondants, conversion qui a déjà été réalisée par voie chimique [(11)];

— si les aglycones se forment par hydrolyse des glucosides correspondants.

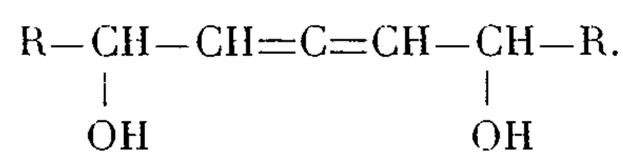
(*) Séance du 21 décembre 1964.
(1) L. Bogorad, *The biogenesis of flavonoids*, in *Annual Review of Plant Physiology*, 1958, p. 417-448.
(2) E. W. Underhill, J. E. Watkin et A. C. Neish, *Can. J. Biochem. Physiol.*, 35, 1957, p. 219.
(3) H. Grisebach, *Planta Medica*, 1962, p. 385.
(4) A. Ville et H. Pacheco, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 312; 258, 1964, p. 3110.
(5) S. A. Brown et A. C. Neish, *Can. J. Biochem. Physiol.*, 33, 1955, p. 948.
(6) *Synthèses organiques*, Masson, Paris, II, 1949, p. 11 et 92.
(7) C. Mentzer, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2354.
(8) H. Pacheco, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1106.
(9) H. Pacheco, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1077.
(10) H. Pacheco, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1653.
(11) H. Pacheco et Mlle A. Grouiller, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3432; 256, 1963, p. 4927.

(Service de Chimie biologique,
Institut National des Sciences appliquées,
20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention de cétoalcools alléniques*

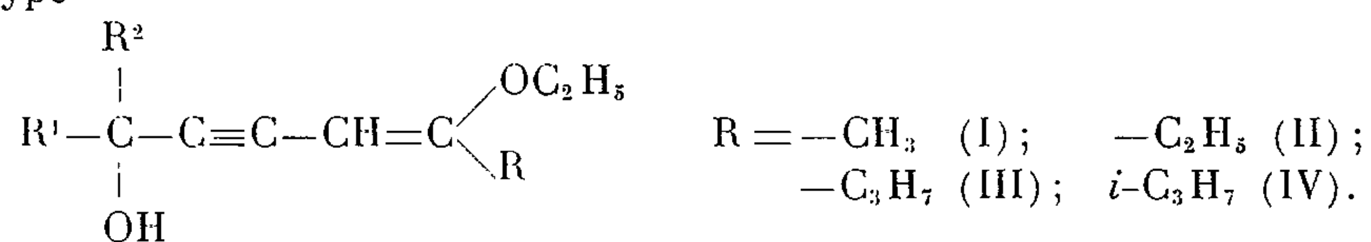


et de diols alléniques symétriques



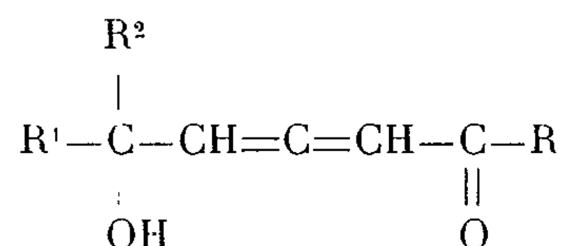
Note (*) de M. MARCEL BERTRAND et Mlle CHRISTIANE ROUVIER, présentée par M. Marcel Delépine.

Les cétoalcools alléniques sont obtenus aisément par hydrolyse acide d'alcools du type



Par réduction au moyen d'hydrure double de lithium et d'aluminium, ces cétoalcools sont transformés en diols alléniques.

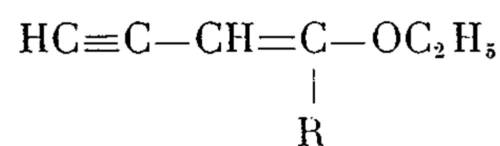
Il ne semble pas que les cétoalcools alléniques



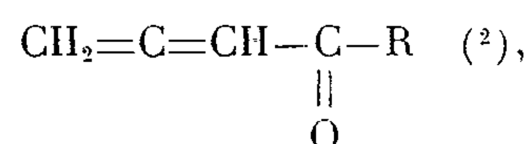
et les diols correspondants, aient été préparés à ce jour.

Mme Gaudemar-Bardone a bien envisagé la formation possible d'un cétoalcool allénique comme intermédiaire de l'isomérisation en milieu acide du diphényl-1.5 pentyne-3 ol-1 one-5 mais sans l'isoler ([1]).

L'hydrolyse en milieu acide des éthoxyénynes conjugués vrais du type



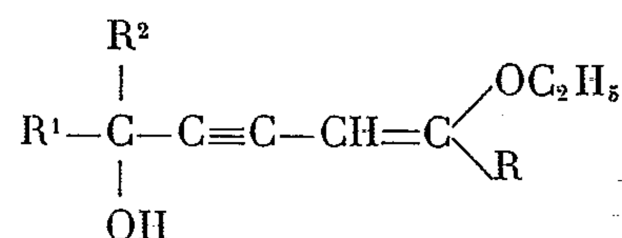
conduisant aux cétones alléniques



il était permis de penser que la même réaction appliquée aux alcools acétyléniques comportant l'enchaînement éthoxyényne conjugué constituerait une voie d'accès aux cétoalcools alléniques.

L'expérience confirme pleinement cette hypothèse. Les rendements obtenus sont très supérieurs aux rendements enregistrés dans le cas des cétones alléniques simples.

A. *Cétoalcools alléniques.* — L'hydrolyse des alcools



est effectuée par agitation à froid avec une solution d'acide perchlorique 0,1 M. La réaction est nettement plus rapide que l'hydrolyse des éthoxyénynes conjugués vrais correspondants. Les constantes physiques des produits isolés, et leurs principales bandes d'absorption dans l'infrarouge sont rassemblées dans le tableau I.

TABLEAU I.

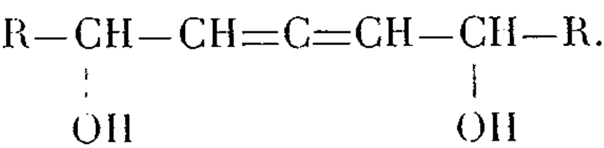
$R^1=R^2=H$ (*a*); $R^1=H$, $R^2=C_2H_5$ (*b*); $R^1=R^2=CH_3$ (*c*); $R^1=H$, $R^2=C_3H_7$ (*d*); $R^1=H$, $R^2=i\text{-}C_3H_7$ (*e*).

	Rdt %.	É (°C/mm Hg).	d_4^t.	n_D^t.	t (°C).	ν(C—OH).	ν_{as}(C=C=C).	ν(C=O).
(I *a*).......	25	83- 84/0,5	1,030	1,504 1	23	3 425	1 953	1 681
(I *b*).......	81	85- 87/0,4	0,981 9	1,50	21	3 425	1 957	1 681
(I *c*).......	75	75- 76/0,3	0,978 7	1,497 5	19	3 436	1 955	1 675
(II *a*)......	20	97- 98/0,6	1,019 5	1,506 1	21	3 425	1 953	1 681
(II *b*)......	80	94- 95/0,3	0,969 1	1,494 8	23	3 436	1 953	1 680
(II *c*)......	85	78- 80/0,6	0,961 5	1,488	23	3 425	1 953	1 672
(III *b*).....	65	98-100/0,4	0,957 8	1,491 3	23	3 425	1 953	1 672
(III *c*)......	77	92- 94/0,6	0,940	1,483 1	26	3 433	1 953	1 669
(III *d*).....	42	115-117/0,4	0,943 7	1,490 4	23	3 425	1 937	1 666
(IV *a*)......	48	96- 97/0,5	0,992 8	1,496	26	3 425	1 949	1 667
(IV *b*)......	57	96- 98/0,7	0,948 1	1,487	25	3 436	1 953	1 681
(IV *c*)......	50	96- 98/0,5	0,948	1,485 8	16	3 425	1 957	1 678
(IV *e*)......	70	96- 97/0,4	0,940 7	1,485 1	21	3 436	1 953	1 675

Les spectres dans l'ultraviolet présentent deux maximums d'absorption situés vers 203-207 mμ et 220-222 mμ, auxquels correspondent des coefficients d'absorption moléculaire respectifs de l'ordre de 10 000 à 12 000 et 7 000 à 8 000. Ces résultats sont en accord avec les observations qui ont été faites par J. Le Gras dans le cas des cétones alléniques conjuguées du type $CH_2=C=CH—CO—R$ [3].

B. *Obtention des diols alléniques.* — Plusieurs représentants de cette intéressante classe de composés dont l'étude est actuellement en cours ont été obtenus par réduction des cétoalcools alléniques au moyen de

l'hydrure double de lithium et d'aluminium. Il est possible en choisissant le cétoalcool de départ, d'obtenir des diols symétriques



Le mode opératoire suivant a été adopté.

Dans une solution d'hydrure double de $LiAlH_4$ (en excès) dans l'éther-oxyde d'éthyle refroidie à —40°C, on verse lentement sous bonne agitation, le cétoalcool allénique en solution dans un égal volume d'éther. La réaction terminée, on laisse revenir à température ambiante. Après une nuit de repos, on extrait à l'éther, sèche sur carbonate de potassium. L'éther est finalement chassé et le résidu distillé sous pression réduite.

TABLEAU II.

Produit.	Rdt %.	É(°C/mm Hg).	d_4^t.	n_D^t.	t (°C).
C_2H_5–CH(OH)–CH=C=CH–CH(OH)–C_2H_5	75	97/0,3	0,9663	1,491	22 (II′ *b*)
C_3H_7–CH(OH)–CH=C=CH–CH(OH)–C_3H_7	60	118-120/0,5	0,9419	1,4826	25 (III′ *d*)
i-C_3H_7–CH(OH)–CH=C=CH–CH(OH)–*i*-C_3H_7	55	120/0,6	0,947	1,4866	22 (IV′ *e*)

Infrarouge (en cm^{-1}).

	(II′ *b*).	(III′ *d*).	(IV′ *e*).
ν(C—OH)	3 344	3 344	3 344
ν_{as}(C=C=C)	1 968	1 968	1 968

Ultraviolet (λ en mμ).

	(II′ *b*).		(III′ *d*).		(IV′ *e*).	
	λ.	ε.	λ.	ε.	λ.	ε.
Eau	200	2 040	200,5	1 430	203	1 520
	220	970 Inflexion	270	275	235	621
	199	Épaulement	223	495 Inflexion	275	321 Inflexions
Alcool absolu	209	1 100	212	910	212	1 040
	220	965	266	430	221	950
	–	–	–	–	238	772
	–	–	–	–	271	358 Inflexions
	–	–	–	–		

Les constantes physiques des produits obtenus, et leurs bandes d'absorption principales dans l'infrarouge et l'ultraviolet sont indiquées dans le tableau II.

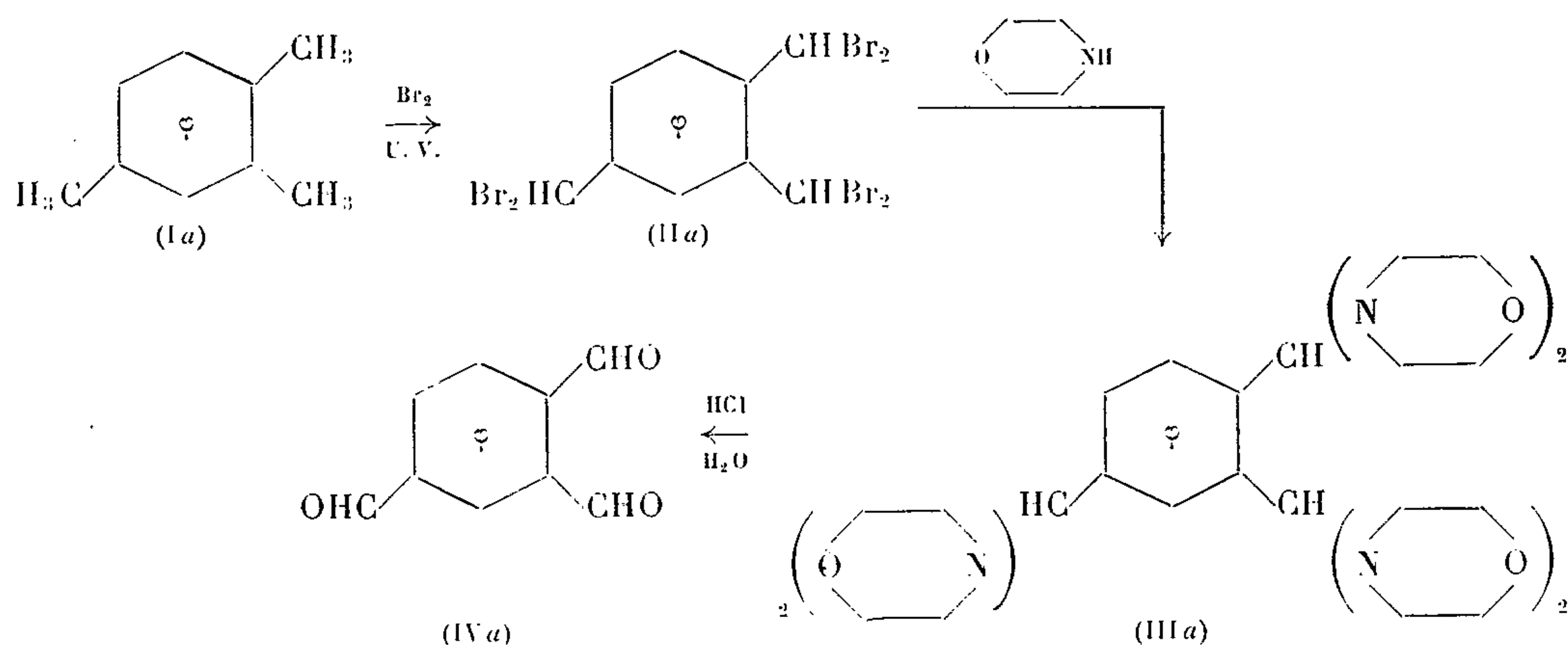
(*) Séance du 21 décembre 1964.
(1) Mme Gaudemar-Bardone, *Thèse de doctorat*, Paris, 1958.
(2) M. Bertrand, *Thèse de doctorat*, Marseille, 1959.
(3) J. Le Gras, Communication personnelle.

(*Laboratoire de Chimie S. P. C. N. II de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des triformyl-*1.2.4 *et* — 1.3.5 *benzènes.* Note (*) de MM. **Michel Kerfanto** et **Noël Soyer**, présentée par M. Marcel Delépine.

On prépare les α, α, α′, α′, α″, α″-hexabromo triméthyl-1.2.4 et triméthyl-1.3.5 benzènes par action du brome sur le pseudo-cumène et le mésitylène. Après passage par les composés gem-di-(N-morpholinés) correspondants, on parvient, par hydrolyse chlorhydrique, aux triformyl-1.2.4 et -1.3.5 benzènes.

La méthode de transformation des composés gem-dihalogénés en aldéhydes, préconisée par un des auteurs [1], est appliquée ici à la préparation des deux trialdéhydes aromatiques dérivés du pseudo-cumène et du mésitylène. Le schéma ci-dessous résume les différentes phases de la préparation dans le cas du pseudo-cumène (*a*) [le même schéma étant valable dans le cas du mésitylène (*b*)] :



Les carbures sont bromés à chaud, dans un ballon de quartz, en présence de lumière ultraviolette. La moitié du brome (30 g d'excès pour 40 g de carbure) est ajoutée à 150°C, l'autre moitié à 170°C; on chauffe encore 1 h à 170°C après la fin de l'addition. Dans le cas (*b*), une bonne récolte de composé hexabromé est obtenue par simple refroidissement; dans le cas (*a*), où le produit brut est beaucoup plus impur, on dissout dans le chloroforme et l'on traite au norite.

Les composés hexabromés sont ensuite dissous dans un excès de morpholine anhydre et désoxygénée, et chaque solution est maintenue sur un bain à 45°C pendant 4 h. On ajoute ensuite environ 2 volumes d'éther anhydre au mélange hétérogène qui s'est formé, ceci dans le but d'assurer la précipitation pratiquement totale du bromure de morpholinium, et de favoriser la solubilisation du composé morpholiné formé, et on laisse la réaction se poursuivre pendant 30 mn. Ensuite, on sépare le précipité de la solution, et on le lave avec de l'éther anhydre; après séchage, on constate que sa masse correspond bien à la libération de 6 atomes de brome.

La solution, par refroidissement, laisse déposer un produit mal cristallisé. Ce produit est redissous dans l'éther, à partir duquel, après traitement au norite, se dépose l'hexa-(N-morpholino)-triméthyl-benzène (III), sous forme de cristaux blancs n'ayant pas de point de fusion net.

Les deux composés hexamorpholinés (III) sont dosés volumétriquement par l'acide chlorhydrique décinormal [2]; le composé (III *a*) s'hydrolyse beaucoup plus aisément que le composé (III *b*).

Les deux trialdéhydes (IV) peuvent être obtenus avec de bons rendements à partir des composés hexamorpholinés correspondants. Mais il est beaucoup plus simple de les préparer directement à partir du mélange hétérogène obtenu dans l'action de la morpholine sur les composés bromés. Pour cela, ce mélange est ajouté lentement à un mélange d'acide chlorhydrique et de glace. Le composé (IV *a*) est extrait à l'acétate d'éthyle; après évaporation du solvant, on obtient un produit huileux duquel le composé cherché est extrait par l'éther de pétrole bouillant; on obtient une cristallisation par refroidissement. Quant au composé (IV *b*), il précipite dans la solution chlorhydrique; après filtration, il est recristallisé dans l'eau bouillante.

(IV *b*), composé déjà connu, est relativement stable. Par, contre le triformyl-1.2.4 benzène est très instable; on doit le conserver à l'obscurité, car la lumière le transforme rapidement en un composé huileux jaune foncé.

L'oxydation des trialdéhydes (IV *a*) et (IV *b*) par l'acide nitrique au demi conduit aisément aux acides trimésique et trimellitique attendus.

Les données numériques relatives à nos expériences sont résumées dans le tableau ci-dessous :

	(II) ($C_9H_6Br_6$).			(III) ($C_{33}H_{54}O_6N_6$).			(IV) ($C_9H_6O_3$).		
		(II *a*).	(II *b*).		(III *a*).	(III *b*).		(IV *a*).	(IV *b*).
F (°C)............	–	130	190	–	215 [b]	220 [b]	–	79-80	156,5
Rdt (%) [a]......	–	20 [c]	30 [c]	–	–	–	–	40 [d]	80 [d]
	Calc.	Tr.	Tr.	Calc.	Tr.	Tr.	Calc.	Tr.	Tr.
Analyses. C.....	18,21	18,23	18,26	62,86	63,14	62,83	66,67	66,74	66,60
H.....	1,02	1,24	1,04	8,57	8,51	8,48	3,73	3,93	4,29
O.....	–	–	–	15,24	–	15,14	29,60	29,46	29,56
N.....	–	–	–	13,33	13,60	13,53	–	–	–
Br.....	80,77	80,93	81,35	–	–	–	–	–	–

([a]) Rendement en produit pur recristallisé.
([b]) Fusion instantanée par projection sur banc Köfler.
([c]) Par rapport au carbure.
([d]) Par rapport au composé bromé sans extraction intermédiaire du composé hexamorpholiné.

(*) Séance du 21 décembre 1964.
([1]) M. KERFANTO, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3457 et 254, 1962, p. 493.
([2]) M. KERFANTO, *Thèses*, Série B, n° 29, Rennes, 1962, p. 41.

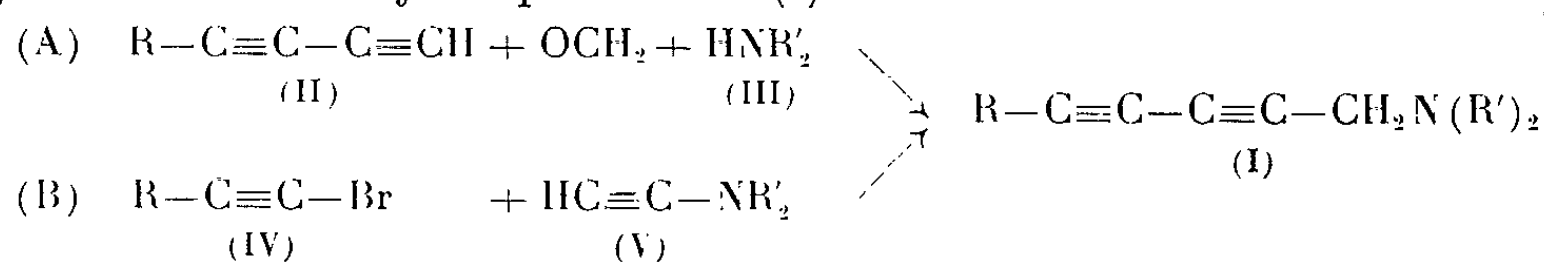
(*Laboratoires de Chimie organique D,*
Faculté des Sciences,
Quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Amines et aminoacides polyacétyléniques.* Note (*) de
M. **Jean-Louis Dumont**, Mlle **Annie Metge**, MM. **Wladyslaw Chodkiewicz** et **Paul Cadiot**, présentée par M. Georges Champetier.

Les amines tertiaires α-diacétyléniques accessibles au moyen de la réaction de Mannich s'obtiennent encore plus aisément par condensation d'un bromo-1 alcyne sur un acétylénique vrai. Des amines polyacétyléniques et des ω-aminoacides diacétyléniques ont été préparés par cette dernière voie.

Si l'intérêt des amines acétyléniques comme substances actives physiologiquement a été signalé à plusieurs reprises [(1), (2)], par contre l'examen des composés polyacétyléniques correspondants a fait l'objet de très peu d'études.

Les amines diacétyléniques de type I peuvent être préparées par deux méthodes : la réaction de Mannich (A) et la condensation (B) de bromo-1 alcynes sur les acétyléniques vrais (3) :



La réaction de type (A) ne permet toutefois d'obtenir que des amines tertiaires, la méthode (B) au contraire peut être utilisée avec les trois classes d'amines.

Certaines amines diacétyléniques I ($R=CH_2—NR'_2$) ont été obtenues par oxydation duplicative en présence de sels cuivreux [(4), (5)]. La méthode (B) s'applique facilement à l'obtention de ce genre de composé.

Marszak et coll. ont étudié la méthode de Mannich en série monoacétylénique (6); la réaction a été étendue au diacétylène lui-même (7). Nous l'avons appliqué aux composés diacétyléniques vrais et à diverses amines secondaires dans les conditions suivantes : 0,002 mole de méthanal, en solution aqueuse à 33 %, 0,001 mole de composé diacétylénique, 0,001 mole d'amine en solution dans le dioxanne (volume total : 3 ml) sont chauffés à 40° en des temps variables.

L'évolution de cette réaction a été suivie par dosage du diacétylénique non transformé par la méthode au tétraiodomercurate de potassium (8); le dosage des autres composants s'étant montré peu précis et peu sélectif (6).

Diacétyléniques (II). R.	Amine (III). $—NR'_2$.	Rdt %. 2 h.	10 h.
$(CH_3)_2C—OH—$	$—N(CH_3)_2$	30	55
»	$—N(C_2H_5)_2$	22	30
»	$—N(C_4H_9)_2$	22	30
»	—N⟨ H ⟩	25	45
$C_6H_5—$	$—N(C_2H_5)_2$	30	70
$C_2H_5OCH_2—$	$—N(C_2H_5)_2$	17	17

D'après ces chiffres on peut constater :

— un abaissement de la vitesse de transformation avec l'encombrement stérique de l'amine;

— de meilleurs rendements avec les diacétyléniques qu'à partir de monoacétyléniques correspondants ([6]).

Dans l'ensemble les rendements sont peu élevés, les temps de réaction longs. Les résultats confirment les observations faites en série monoacétylénique ([6]).

Des opérations effectuées sur de plus grosses quantités ont permis d'établir l'identité des produits formés dont l'isolement s'est avéré difficile.

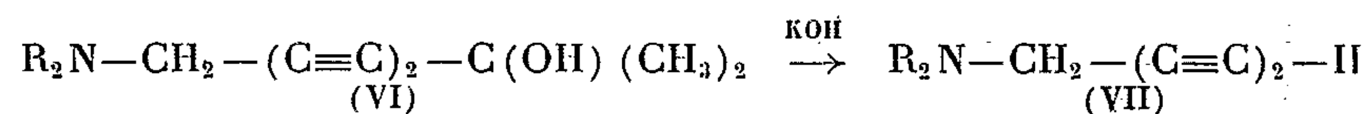
La méthode (B), par contre, est rapide et fournit des rendements élevés ([9]). Rappelons qu'elle utilise l'éthylamine en présence de traces de sels cuivreux au sein de solvants tels que l'eau, le méthanol ou la N-méthylpyrrolidone.

Acétylénique bromé (IV). R.	Amine acétylénique (V). NR'_2.	Amines diacétyléniques. Rdt %.	Constantes.
$(CH_3)_2C(OH)-$	$-NH_2$	75	F 94 (°C)
$(CH_3)_2C(OH)-$	$-N(CH_3)_2$	90	F 102 (°C) ([a])
C_6H_5-	$-NC_{12}H_8S$ ([c])	60	F 143 (°C)
C_6H_5-	$-NC_{12}H_8$ ([d])	40	F 174 (°C)
$CH_3-C\equiv C-$	$-N(CH_3)_2$	91	(9) ([e])
$C_2H_5OCH_2$	$-N(CH_3)_2$	82	([f])
$C_2H_5OCH_2-$	$-N(C_2H_5)_2$	80	$É_3$ 136°C
$(CH_3)_2N-CH_2-$	$-N(C_2H_5)_2$	62	D. M. 85°C ([b])
$(CH_3)_2N-CH_2-C\equiv C-$	$-N(CH_3)_2$	70	$F_{déc}$ 63 (°C)

([a]) Iodométhylate F 163°C; ([b]) Distillation moléculaire (température du bain); ([c]) Radical N-phénothiazinyle; ([d]) Radical N-carbazolyle; ([e]) Isolé sous forme de chlorhydrate; ([f]) Iodométhylate F 142°C.

Les amines (I) forment facilement les iodométhylates correspondants cristallisés, qui se décomposent généralement avant fusion.

Les amino-alcools tertiaires (VI) sont susceptibles d'être dégradés en amines diacétyléniques vraies (VII) par chauffage en milieu alcalin sous vide (KOH, 1 g/mole).



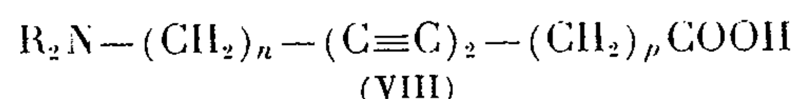
$$\underset{(VI)}{R_2N-CH_2-(C\equiv C)_2-C(OH)(CH_3)_2} \xrightarrow{KOH} \underset{(VII)}{R_2N-CH_2-(C\equiv C)_2-H}$$

R.	Rdt %.	É (°C/mm) (*).
CH_3	70	$É_{0,2}$ 55-56
H	10	$É_{0,1}$ 60-70

(*) Températures observées lors de la préparation.

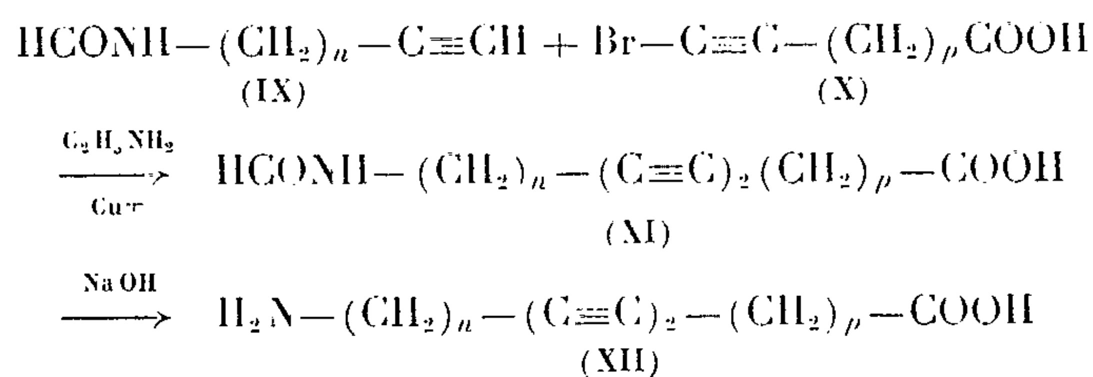
Par oxydation duplicative par l'air en présence de sels cuivreux de l'amine diacétylénique (VII) ($R=CH_3$) il se forme l'amine tétraacétylénique $(CH_3)_2N-CH_2(C\equiv C)_4-CH_2N(CH_3)_2$, Rdt 40 % $F_{déc}$ 74°C.

Les aminoacides diacétyléniques (VIII) peuvent être également obtenus par le procédé B :



$$R_2N-(CH_2)_n-(C\equiv C)_2-(CH_2)_pCOOH$$
(VIII)

Si la réaction se déroule convenablement pour les tertiaires ($R=CH_3$, $n=2$, $p=2$; Rdt 33 %, $F_{déc}$ 170°) les rendements pour les primaires sont faibles. Dans ce cas, il est préférable de bloquer la fonction amine primaire par formylation avant condensation. Le produit formé (XI) est ensuite déformylé à froid par la soude, et l'acide aminé (XII) isolé sous forme de chlorhydrate par extraction à l'alcool absolu.



$$HCONH-(CH_2)_n-C\equiv CH + Br-C\equiv C-(CH_2)_pCOOH$$
(IX) (X)

$$\xrightarrow[Cu^+]{C_2H_5NH_2} HCONH-(CH_2)_n-(C\equiv C)_2(CH_2)_p-COOH$$
(XI)

$$\xrightarrow{NaOH} H_2N-(CH_2)_n-(C\equiv C)_2-(CH_2)_p-COOH$$
(XII)

		Aminoacide (XI).		Aminoacide (XII).				
p.	n.	Rdt %.	F (°C).	Rdt %.	$F_{déc}$ (°C).	Picrate F (°C).	pK (*) fonction amine.	pK (*) fonction acide.
2	1	70	185	30	232	195	8,26	4,05
2	2	70	130	55	225	178	9,27	4,12
2	3	91	126	55	210	156	10,28	4,13
2	4	60	127	50	178	137	10,53	4,15
2	5	75	132	50	182	161	10,70	4,17
2	6	80	123	60	172	113	10,74	4,21
4	1	86	136	30	178	152	–	–
4	2	80	119	30	258	138	–	–
4	6	60	Surf.	25	–	156	–	–

(*) pKa à 20°C dans l'eau.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) M. Olomucki, *Ann. Chim.*, 5, 1960, p. 845.

(2) G. M. Everett, L. E. Blockus et I. M. Shepperd, *Sciences*, 124, 1956, p. 79.

(3) J.-L. Dumont, J. Tohier et P. Cadiot, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3146.

(4) D. Kästner (Badische Anilin und Soda Fabrik), Brevet allemand n° 870.845, 16 mars 1953.

(5) J. D. Rose et B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 782.

(6) I. Marszak et M. Koulkes, *Mém. Serv. Chim. État*, 36, 1951, p. 421-427.

(7) W. Franke et W. E. Thiele (Chemische Werke Hüls A. G.), Brevet allemand n° 879.990, 18 juin 1953.

(8) S. Prévost, W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Willemart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 298.

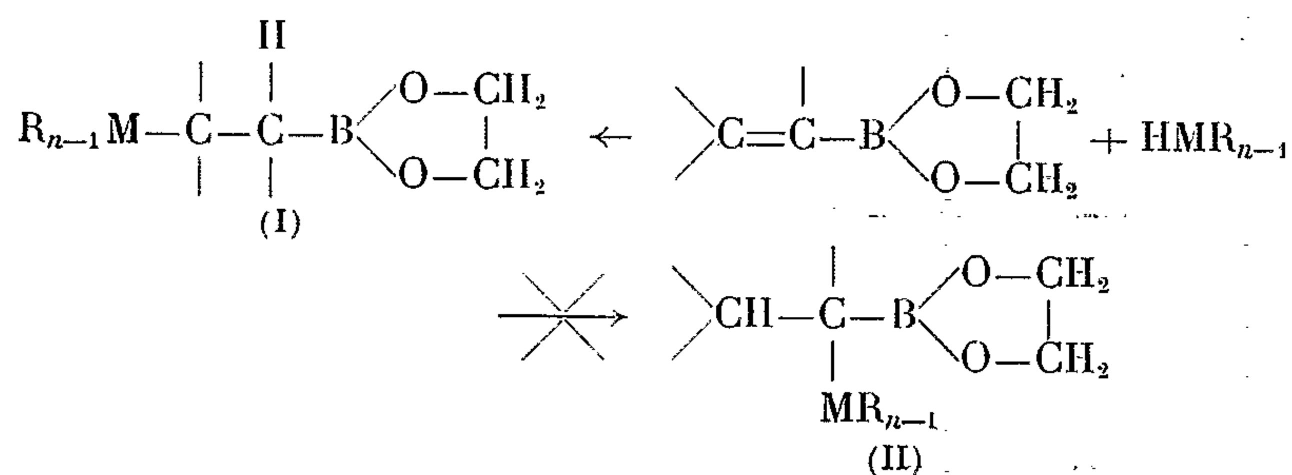
(9) W. Chodkiewicz, *Ann. Chim.*, 1957, p. 821.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie organique de l'École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés vinyliques du bore. Addition des composés monohydrogénés des sous-groupes* IV_B, V_B *et* VI_B *sur les alcényl-boronates.* Note (*) de M. **Jacques Braun**, présentée par M. Georges Champetier.

L'addition des composés monohydrogénés du silicium, germanium, étain, phosphore et soufre sur les alcényl-boronates se fait facilement et le sens de l'addition est indépendant du catalyseur, générateur de radicaux libres ou ionique, l'hétéroatome se plaçant en β du bore.

Poursuivant l'étude des composés vinyliques du bore [1] nous avons additionné un certain nombre de composés monohydrogénés des sous-groupes IV_B, V_B et VI_B sur la liaison éthylénique des boronates :



M : Si, Ge, Sn
P
S
R : radical aliphatique
n : valence de l'élément

L'étude des composés obtenus par résonance magnétique nucléaire nous a permis de montrer que quelles que soient les conditions, l'addition se fait toujours dans le même sens : réaction (I); si nous n'avons pu toujours interpréter les spectres entièrement, la position des pics, leur nombre et l'intégration nous ont toujours permis d'éliminer une des structures.

L'addition a été réalisée en utilisant des catalyseurs, soit générateurs de radicaux libres, comme l'α, α'-azobisisobutyronitrile (porophore), soit ioniques, comme l'acide chloroplatinique.

Les résultats sont consignés dans le tableau I.

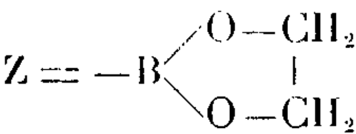
Hydrures du groupe IV_B. — La réaction est effectuée en général en utilisant un léger excès d'hydrure (de l'ordre de 1/3), sans solvant et en tube scellé sauf avec le tributylgermane. Les conditions opératoires sont portées dans le tableau.

Le triméthylsilane, obtenu par réduction du triméthyl-chlorosilane par $AlLiH_4$ ou KBH_4 en milieu éthéré, se fixe assez difficilement.

En présence de catalyseurs générateurs de radicaux libres (porophore), nous n'avons pu jusqu'ici isoler de produits séparables. Le meilleur rendement (41 %) a été obtenu par chauffage en tube scellé (100°, 54 h) en présence d'acide chloroplatinique.

TABLEAU.

Produit de départ.	Catalyseurs. Conditions opératoires.	Produits d'addition (I).	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).
$CH_2{=}C(CH_3){-}Z + (CH_3)_3SiH$	$PtCl_6H_2, 6H_2O$	$(CH_3)_3Si{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}Z$	41	$121\text{-}123/_{14}$
$CH_2{=}CH{-}Z + (n\text{-}C_4H_9)_3GeH$	100°, 2 h	$(n\text{-}C_4H_9)_3Ge{-}CH_2{-}CH_2{-}Z$	95	$129\text{-}131/_{0,5}$
$CH_2{=}CH{-}Z + (n\text{-}C_4H_9)_3GeH$	Hydroquinone 100°, 5 h	$(n\text{-}C_4H_9)_3Ge{-}CH_2{-}CH_2{-}Z$	71	$124\text{-}132/_{0,7}$
$CH_3{-}CH{=}CH{-}Z + (C_2H_5)_3SnH$	50°, 12 h	$(C_2H_5)_3Sn{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}Z$	55	$125/_2$
$CH_2{=}CH{-}Z + (C_2H_5)_2PH$	40°, 2 h	$(C_2H_5)_2P{-}CH_2{-}CH_2{-}Z$	60	$72\text{-}73{,}5/_{0,6}$
$CH_2{=}C(CH_3){-}Z + C_2H_5SH$	Porophore 100°, 44 h	$C_2H_5S{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}Z$	66	$113{,}5/_{18}$
	Porophore 100°, 18 h	$C_2H_5{-}S{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}Z$	50-60	$103{,}5/_{14}$
$CH_3{-}CH{=}CH{-}Z + C_2H_5SH$	Porophore 150, 24 h	»	93	$103{,}5/_{14}$
	Sans catalyseur 150°, 140 h	Pas d'addition	0	–
$(CH_3)_2C{=}CH{-}Z + C_2H_5SH$	Porophore 100°, 48 h	$C_2H_5{-}S{-}C(CH_3)_2{-}CH_2{-}Z$	15	$115/_{18}$
$CH_2{=}CH{-}Z + C_2H_5OCO{-}CH_2{-}SH$	150°, 41 h	$C_2H_5OCO{-}CH_2{-}S{-}CH_2{-}CH_2Z$	87	$114/_{0,4}$
$CH_2{=}C(CH_3){-}Z + C_2H_5OCO{-}CH_2{-}SH$	150°, 46 h	$C_2H_5OCO{-}CH_2{-}S{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}Z$	94	$99/_{0,06}$
$CH_3{-}CH{=}CH{-}Z + C_2H_5OCO{-}CH_2{-}SH$	150°, 96 h	$C_2H_5OCO{-}CH_2{-}S{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}Z$	22	$120\text{-}124/_{0,7}$



$Z = {-}B\langle(O{-}CH_2)(O{-}CH_2)\rangle$ (cycle $-B(O-CH_2-CH_2-O)$)

Le tri-*n*-butylgermane ([2]) s'additionne par simple chauffage sous azote et le rendement est pratiquement quantitatif.

En présence d'hydroquinone, l'addition se fait encore très bien. En effet, si le rendement est inférieur, ceci est dû à la transestérification partielle du boronate par l'hydroquinone lors de la distillation des produits.

Le triéthyl-stannane ([3]) s'additionne aussi facilement, mais cet hydrure est très fragile vis-à-vis de la chaleur, de la lumière et de l'oxygène atmosphérique.

Dialkyl phosphines. — Elles s'additionnent aisément par simple reflux en milieu éther de pétrole (30-50°).

Composés à fonction thiol. — L'éthanethiol a été opposé aux composés alcényl-boroniques et l'addition se fait très bien en tube scellé en présence d'α, α'-azobisisobutyronitrile.

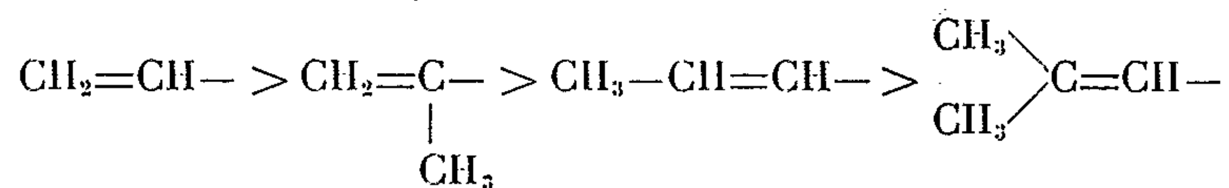
La température est un facteur important : dans l'addition de l'éthanethiol sur le propényl-1 boronate d'éthylène, quand on passe de 100 à 150°, on obtient un rendement quantitatif.

Des essais effectués sans catalyseur ont été négatifs.

— L'acide thioglycolique provoque la coupure de la liaison B-O; par contre, son ester, le thioglycolate d'éthyle donne, en tube scellé, une réaction pratiquement quantitative sans catalyseur.

Tous ces composés sont stables; cependant, seuls les dérivés soufrés peuvent être conservés sans précautions spéciales pendant plusieurs mois.

Pour un composé $R_{n-1}MH$ donné, la facilité d'addition permet de classer les groupes éthyléniques dans l'ordre suivant :



et pour un même boronate, dans le cas des hydrures du sous-groupe IV_B, nous avons constaté une inversion de l'ordre de l'étain et du germanium : Ge > Sn > Si.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

([1]) H. Normant et J. Braun, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 826.
([2]) P. Mazerolles et M. Lesbre, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2018.
([3]) G. J. M. Van Der Kerk, J. G. Noltes et J. G. A. Luijten, *J. Appl. Chem.*, 7, 1957, p. 366.

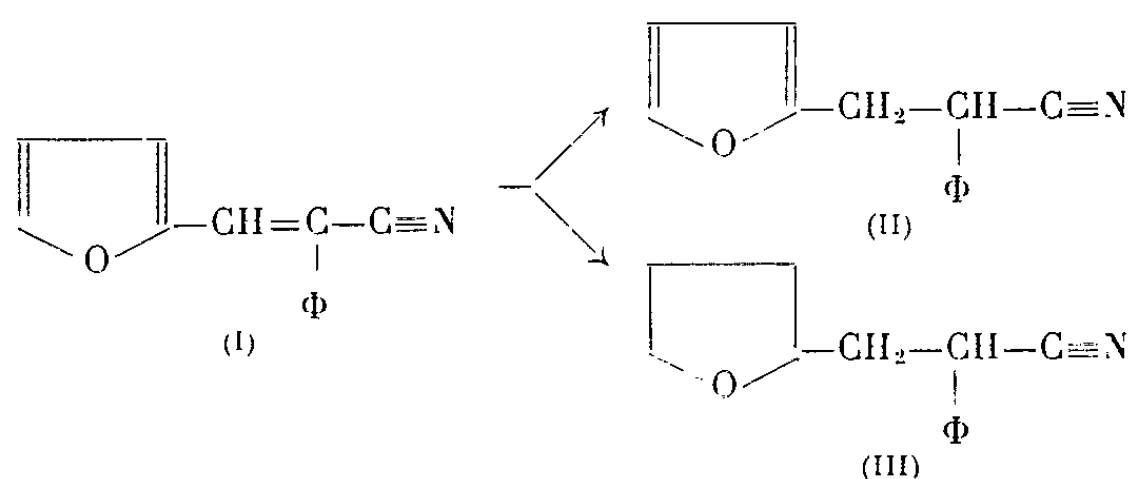
(*Laboratoire de Synthèse organique,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e
et *Laboratoire de Recherches de Chimie organique,*
École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation du phényl-2 (furyl-2')-3 propionitrile par hydrogénation catalytique du phényl-2 (furyl-2')-3 acrylonitrile au moyen du charbon palladié.* Note (*) de M. **Marcel Pesson**, Mlle **Simone Dupin**, MM. **Michel Antoine** et **Daniel Humbert**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Dans les conditions ordinaires de pression et de température, l'hydrogénation catalytique du phényl-2 (furyl-2')-3 acrylonitrile par le charbon palladié conduit à un mélange de phényl-2 (tétrahydrofuryl-2')-3 propionitrile, et de phényl-2 (furyl-2')-3 propionitrile. Ces deux produits paraissent se former par deux mécanismes indépendants et il est possible, par l'emploi de thiophène, comme régulateur d'hydrogénation, d'inhiber presque totalement la formation du premier, ce qui permet une préparation commode du phényl-2 (furyl-2')-3 propionitrile.

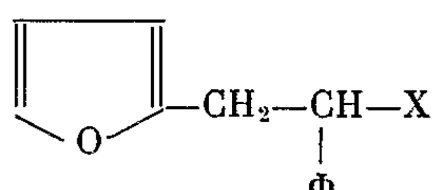
L'hydrogénation du phényl-2 (furyl-2')-3 propionamide par le nickel de Raney conduit à un mélange de deux phényl-2 (tétrahydrofuryl-2')-3 propionamides qui sont étudiés.

Le phényl-2 (furyl-2')-3 propionitrile (II) peut constituer une matière première intéressante pour la synthèse de composés à actions pharmacodynamiques. Il a déjà été obtenu, soit par alcoylation du phénylacétonitrile par le chlorure de furfuryle ([1]), soit par réduction du phényl-2 (furyl-2')-3 acrylonitrile (I) au moyen de la potasse benzylique ([2]). Ces méthodes se prêtent cependant assez mal à la préparation de quantités importantes de (II). Il est connu que les nitriles α-arylcinnamiques, isostères de (I), par hydrogénation sélective au moyen du charbon palladié, conduisent avec de bons rendements aux nitriles diaryl-2.3 propioniques [([3]), ([4])]. C'est pourquoi nous avons étudié la réduction de (I) dans les mêmes conditions; dans ce cas, la réaction est plus complexe, en raison de la possibilité de fixation d'hydrogène sur le noyau furanne. L'hydrogénation de (I) en solution à 20 % dans l'alcool, à pression et température ordinaires,

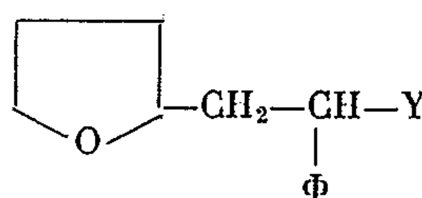


en présence de charbon palladié à 5 % (10 à 20 % du poids de substance réduite), ne cesse qu'après fixation de 2 mol d'hydrogène. Le produit obtenu alors ne contient que très peu de substances basiques (hydrogénolyse de la fonction nitrile), il est essentiellement constitué par un mélange de nitrile (II) et de phényl-2 (tétrahydrofuryl-2')-3 propionitrile (III); l'arrêt de l'opération après fixation de 1 mol de gaz conduit à des mélanges de (I), (II) et (III), difficiles à séparer. Dans les conditions

de l'opération, les nitriles (II) et (III) ne sont réduits que très lentement, avec hydrogénolyse de la fonction nitrile. Ces faits semblent montrer que l'hydrogénation de (I) a lieu selon deux mécanismes simultanés : dans le premier, l'hydrogénation porte d'abord sur le noyau furanne et se poursuit jusqu'à l'obtention de (III); dans le second, l'hydrogénation a lieu au niveau de la double liaison éthylénique et cesse dès que cette dernière est saturée [formation de (II)]. Dans le but d'inhiber le premier de ces mécanismes, nous avons étudié l'influence de substances habituellement employées pour contraindre les catalyseurs au palladium : quinoléine ([5]), quinoléine soufrée ([6]), pyridine, mais aucune d'elles n'est suffisamment sélective. Par contre, l'emploi de thiophène, à raison de 8 à 8,5 mg par gramme de catalyseur, dans les conditions opératoires indiquées ci-dessus permet d'inhiber presque totalement le premier mécanisme : la vitesse d'hydrogénation est alors fortement réduite après fixation de 1,2 mol d'hydrogène, le produit de la réaction est constitué par une huile $É_4$ 144°; n_D^{22} 1,5430, dont l'analyse est en bon accord avec la structure (II) ($C_{13}H_{11}NO$, calculé %, C 79,16; H 5,62; N 7,10; trouvé %, C 79,14; H 5,84; N 7,07); il contient moins de 1 % de (I) (déterminé par spectrophotométrie ultraviolette à 340 mμ, dans l'alcool), et environ 3 % de (III) (déterminé par spectrophotométrie infrarouge à 2.850 cm^{-1}); par saponification (potasse alcoolique), il conduit à l'acide phényl-2 (furyl-2')-3 propionique (IV) brut F 100-103° ([7]), après recristallisation en cyclohexane F 104°. Le nitrile (III) n'était pas encore décrit, nous



(IV) X = —COOH
(V) X = —CONH₂



(VI) Y = —CONH₂
(VII) Y = —C≡N

l'avons préparé par les réactions suivantes : par action du chloroformiate d'éthyle et de la triéthylamine en milieu chloroformique ($t < 10°$), l'acide (IV) fournit un anhydride mixte qui, traité par NH_3, donne l'amide (V), F 100-101° ($C_{13}H_{13}NO_2$, calculé %, C 72,54; H 6,09; N 6,51; trouvé %, C 72,50; H 6,08; N 6,30), lequel, par hydrogénation catalytique dans l'alcool (nickel Raney, 90 kg, 100°) conduit au phényl-2 (tétrahydrofuryl-2')-3 propionamide (IV) qui, par recristallisation dans le dioxanne, donne un isomère (VI_a), F 151° ($C_{13}H_{17}NO_2$, calculé %, C 71,2; H 7,82; N 6,39; trouvé %, C 71,11; H 7,82; N 6,39); par concentration des eaux mères et recristallisation du résidu dans l'acétate d'éthyle, on obtient une seconde forme (VI_b), F 129° (trouvé %, C 71,38; H 7,84; N 6,31) dont le point de fusion ne peut être remonté par recristallisation en dioxanne. Les spectres infrarouges de ces deux amides ne présentent pas de différences importantes. La déshydratation de (VI_a), en milieu pyridinique par le *p*-toluène sulfochlorure donne un nitrile (VII_a), $É_{0,3}$ 117-118°; n_D^{22} 1,5225

($C_{13}H_{15}NO$, calculé %, C 77,58; H 7,51; N 6,96; trouvé %, C 77,13; H 7,40; N 6,95), de même (VI_b) conduit à un nitrile (VII_b), $É_{0,3}$ 116-120°; n_D^{22} 1,5202 (trouvé %, C 77,45; H 7,40; N 6,95). Les spectres infrarouge de ces deux nitriles ne présentent que de faibles différences; par saponification ménagée, chacun d'eux donne un mélange des amides (VI_a) et (VI_b). Ces faits amènent à conclure que, l'hydrogénation du cycle furannique de (V), créant un nouvel atome de carbone asymétrique, les amides (VI_a) et (VI_b) correspondent à un couple d'isomère thréo-érythro. La formation de ces deux amides, lors de l'hydrolyse alcaline de chacun des nitriles (VII_a) et (VII_b) peut s'expliquer par une isomérisation semblable à celle observée lors de la saponification partielle d'autres nitriles stéréoisomères [8].

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) M. G. MORREN et coll., *Ind. Chim. Belge*, 20, 1955, p. 733-745.

(2) M. AVRAMOFF et Y. SPRINZAK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 493.

(3) E. POYLOSKA et J. KÖNING, brevet tchécoslovaque n° 93.538, (*Chemical Abstracts*, 55, 1959, p. 4439).

(4) DOBROWSKY, *Monatsh Chem.*, 82, 1951, p. 122.

(5) INHOFFEN, *Ann. Chem.*, 570, 1950, p. 68.

(6) E. B. HERSHBERG et Cason, *Org. Synth.*, 21, 1941, p. 84.

(7) Les points de fusion sont pris au bloc Kofler.

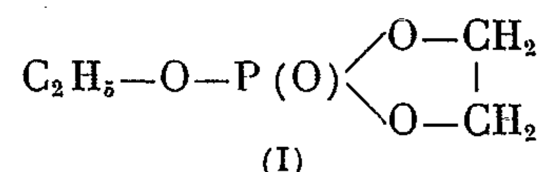
(8) W. R. BÖEHME et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1488.

(*Laboratoire*, 159, *avenue du Roule, Neuilly, Seine.*)

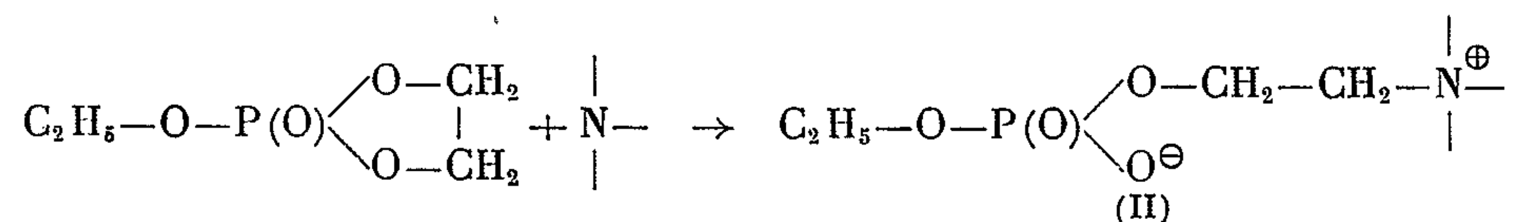
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de quelques bases azotées sur l'éthylphosphate d'éthylène.* Note (*) de M. **Jacques Navech**, Mme **Monique Revel**, MM. **Jean-Pierre Vives** et **Aurélio Munoz**, transmise par M. Max Mousseron.

L'action de l'aniline sur l'éthylphosphate cyclique d'éthylène conduit à l'éthyl-(2-anilinoéthyl)-phosphate d'anilinium. Au contraire, l'action de l'ammoniac sur ce même éthylphosphate d'éthylène conduit à un ester phosphorique polycondensé de masse moléculaire moyenne voisine de 2 600.

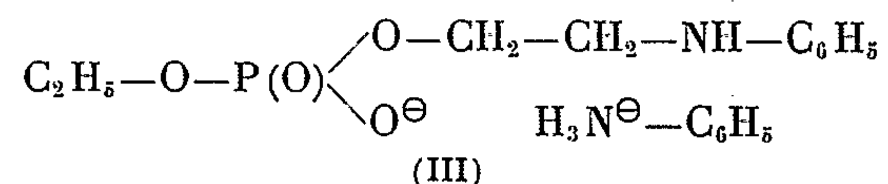
L'éthylphosphate d'éthylène (I) dont la préparation a été décrite dans une Note précédente ([1]) donne très aisément des réactions comportant l'ouverture du cycle ([2]) :



Nous avons pensé que l'action de bases azotées sur ce corps pouvait conduire, par une sorte de réaction d'Hofmann, à des composés du type (II) analogues à certaines substances naturelles.



Action de l'aniline sur l'éthylphosphate d'éthylène. — Une mole d'aniline (93 g) est mélangée avec une mole d'éthylphosphate d'éthylène (152 g) à l'abri de l'humidité. Un léger échauffement se produit aussitôt. Toutefois, ce n'est qu'au bout de 3 jours que des cristaux apparaissent au sein du mélange réactionnel. Au bout d'une semaine environ, nous isolons les cristaux formés par lavage du mélange avec du benzène, dans lequel ces cristaux sont insolubles. Nous les essorons et les séchons sous vide sur anhydride phosphorique. Nous les purifions ensuite par plusieurs recristallisations dans l'alcool jusqu'à ce qu'une analyse chromatographique bidimensionnelle (solvants : pour la première dimension, alcool-ammoniacal; pour la deuxième, butanol-acétique) sur papier Arches n° 302 ne laisse apparaître qu'une seule tache. Le produit obtenu a la composition de l'éthyl-(2-anilinoéthyl)-phosphate d'anilinium (III) :



Analyse : $C_{16}H_{23}O_4PN_2$, calculé %, P 9,17; C 56,80; H 6,80; N 8,28; trouvé %, P 9,16; C 56,49; H 6,99; N 8,33.

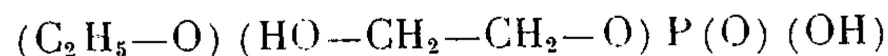
La réaction a été également réalisée avec un excès d'aniline. La vitesse de réaction paraît alors augmenter sensiblement. Au contraire, en présence d'un solvant (benzène, par exemple), aucune précipitation n'apparaît même au bout de 8 jours.

Action de l'ammoniac sur l'éthylphosphate d'éthylène. — Nous dissolvons l'éthylphosphate d'éthylène dans du benzène anhydre et nous faisons barboter dans la solution de l'ammoniac soigneusement séché. Il y a un léger échauffement. Au bout de 48 h, l'huile précipitée est décantée, puis lavée avec du benzène anhydre et enfin séchée sous vide sur anhydride phosphorique. Cette huile peut être purifiée par dissolution dans l'alcool et reprécipitation par l'éther ou le benzène. La substance ainsi obtenue se présente sous forme d'une masse transparente, très visqueuse, soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther, l'acétone et le benzène. Une analyse chromatographique bidimensionnelle ne met en évidence qu'une seule tache, ce qui est considéré comme l'indice d'une pureté suffisante.

Analyse : trouvé %, P 19,95; C 31,25; H 6,14.

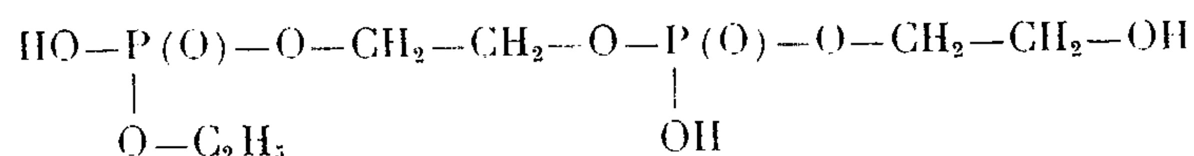
Le dosage de l'azote effectué suivant la méthode de Kjeldahl sur des prises d'essai de l'ordre de 40 mg ne peut être réalisé correctement car le composé semble en renfermer au maximum 1 %. La solution aqueuse séparée de cette huile, après passage sur une colonne échangeuse d'ions (Amberlite IR 120/H/Ag), a fait l'objet d'un dosage potentiométrique. L'examen de la courbe de neutralisation fait apparaître une seule acidité (pK 3,45) en quantité très faible. Un dosage identique effectué directement sur la solution aqueuse, sans passage sur la colonne échangeuse d'ions, ne fait apparaître aucune acidité. Il semble donc qu'on se trouve en présence d'un diester phosphorique monoammonique.

Les pourcentages en P, C et H sont assez voisins de ceux de l'éthylphosphate d'éthylène (P 20,39; C 31,58; H 5,92). Il est cependant impossible que l'huile ainsi obtenue soit de l'éthylphosphate d'éthylène; en effet, elle ne donne aucune réaction avec l'eau alors que l'éthylphosphate d'éthylène réagit avec l'eau d'une façon exothermique. D'autre part, l'hydrolyse de l'éthylphosphate d'éthylène conduit à trois composés acides : l'acide 2-hydroxyéthylphosphorique $HO—CH_2—CH_2—O—P(O)(OH)_2$, l'acide éthyl-2-hydroxyéthylphosphorique



$$(C_2H_5—O)(HO—CH_2—CH_2—O)P(O)(OH)$$

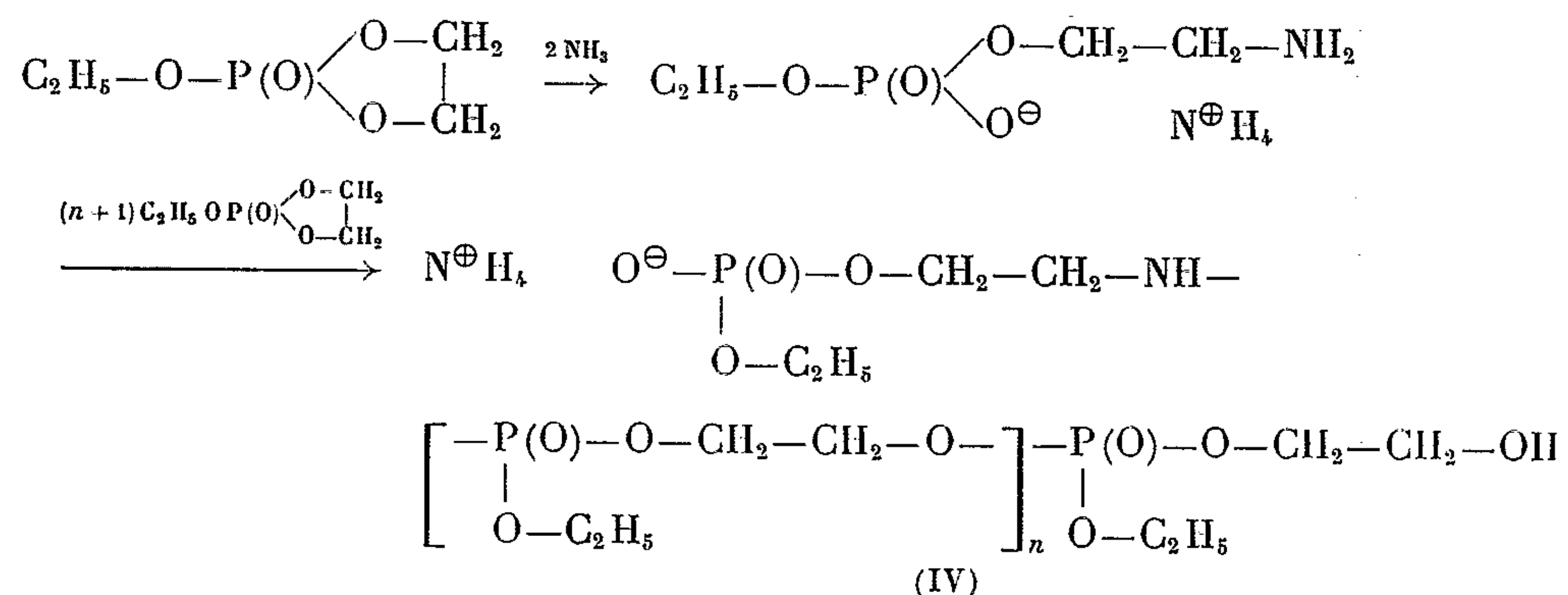
et l'acide ayant pour formule



$$\begin{array}{l} HO—\underset{\displaystyle O—C_2H_5}{\underset{|}{P}}(O)—O—CH_2—CH_2—O—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{P}}(O)—O—CH_2—CH_2—OH \end{array}$$

ce qui est incompatible avec l'acidité unique et en très faible quantité qui apparaît dans la solution aqueuse après passage sur colonne échangeuse d'ions et avec la tache unique obtenue par analyse chromatographique.

Nous avons pensé que l'ammoniac avait joué le rôle de promoteur de polycondensation. Dans un premier stade, l'ammoniac provoquerait l'ouverture du cycle et un atome d'azote se fixerait sur le carbone ainsi dégagé. L'azote primaire du composé ainsi obtenu réagirait alors d'une manière sensiblement identique sur le cycle d'une autre molécule d'éthylphosphate d'éthylène. A son tour, le groupement terminal réagirait sur une troisième molécule d'éthylphosphate d'éthylène et ainsi de suite jusqu'à l'obtention du composé macromoléculaire (IV).



On vérifie en effet que le taux d'azote mesuré par dosage potentiométrique de la solution aqueuse de l'huile après passage sur colonne échangeuse d'ions (azote ammoniacal, 0,55 %) est sensiblement moitié du taux d'azote total mesuré par la méthode de Kjeldahl (1,04 %). Ces dosages ont été réalisés en employant des prises d'essais de 300 à 400 mg.

Le pourcentage en azote mesuré par dosage potentiométrique (azote ammoniacal) correspond à une masse moléculaire moyenne de 2 540. Le pourcentage en azote total permet de trouver une masse moléculaire de 2 680. Cela correspond à une valeur de $n = 15$ dans la formule (IV). Les pourcentages calculés (P 20,15; C 31,20; H 6,08; N 1,07) sont très proches des résultats analytiques trouvés.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) M. T. Boisdon, A. Munoz et J. P. Vives, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1570.
(2) A. Munoz et J. P. Vives, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1693.

(*C. N. R. S., Laboratoire de Chimie physique II, Nouvelle Faculté des Sciences,*
118, *route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.*)

GÉOLOGIE. — *Quelques remarques à la suite d'une étude par séismique réfraction sur la pente continentale niçoise.* Note (*)

de MM. **Pierre Muraour** (1) et **Maurice Gennesseaux** (2), présentée par M. Jacques Bourcart.

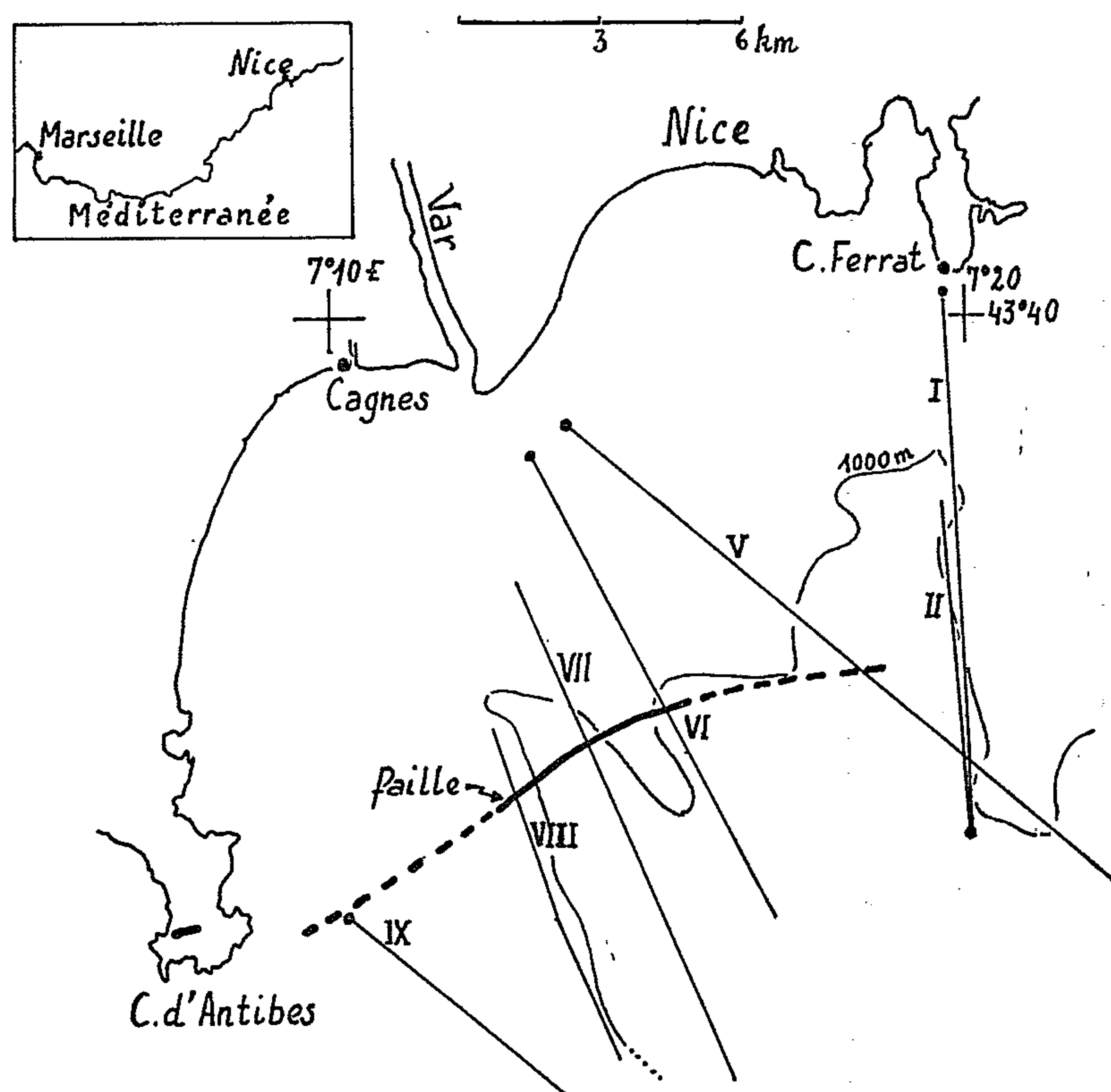
L'étude serrée par séismique du substratum de la pente continentale niçoise (Alpes-Maritimes) a révélé la présence d'une faille parallèle au littoral avec un rejet de 700 m environ. Cet accident, non visible dans la topographie actuelle sous-marine peut être lié aux phénomènes d'effondrement et de distension de l'édifice ligurien anté-miocène.

Une étude séismique par réfraction a été effectuée entre le cap Ferrat et le cap d'Antibes, depuis le littoral jusqu'à 10 milles vers le large, c'est-à-dire jusqu'à des profondeurs de 1000 à 1100 m. Au cours de trois missions (septembre 1963, avril 1964 et août 1964), 12 profils ont été réalisés, représentant un total de 126 tirs et de 167 enregistrements, un certain nombre de ces tirs ayant été, en effet, simultanément enregistrés à partir de deux stations, l'une à terre, située au cap Ferrat, l'autre en mer. L'appareillage dont disposait le poste à terre comprenait un enregistreur photographique à galvanomètres, un amplificateur T. B. F. (12 canaux), un amplificateur du water-break, deux géophones (fréquences de résonnance : 1 et 2 Hz) et un hydrophone que nous avions mouillé au pied du cap Ferrat. Cet hydrophone était relié à l'amplificateur W-B. L'appareillage du poste d'enregistrement en mer, qui fut successivement installé au cours des diverses missions sur les petits chalutiers *Léda* et *Passeur du Printemps*, puis sur la *Calypso*, était sensiblement équivalent avec la seule différence que l'amplificateur T. B. F. fut remplacé par un amplificateur entièrement transistorisé (bande passante 5-250 Hz avec multiples combinaisons de filtrage) et qu'à l'enregistreur photographique à galvanomètres fut adjoint un enregistreur à stylet permettant une vérification immédiate de la qualité des oscillogrammes. Les capteurs utilisés furent deux hydrophones sur perches dites du type de Froude ainsi qu'un géophone en boîtier étanche et que nous placions directement sur le fond. Afin de faciliter la position verticale de ce géophone sur le fond, pour les deux derniers profils, une modification fut apportée à ce capteur en le montant à l'intérieur du boitier sur une suspension à la cardan.

Les explosions furent effectuées à partir d'un bateau boute-feu en marche continue. Le poids des charges variait de 1 à 50 kg et leur mise à feu s'est faite avec détonateurs et mèches lentes. La cadence de tir adoptée fut particulièrement rapide, à savoir tous les 500 m pour les premiers tirs (10 environ), puis tous les 1000 m pour les tirs suivants. La transmission du moment de l'explosion était réalisée par radio. Au cours de la première mission, la radio du bord fut seule utilisée, mais par la suite, afin d'améliorer cette transmission, nous avons employé des postes émetteurs-récepteurs

à modulation de phase. Une de nos grandes préoccupations a été de déterminer avec un maximum de précision la position des points de tir. C'est pourquoi chaque fois que nous en avons eu la possibilité, nous avons fait appel à des équipes de géomètres dont les postes furent installés au cap Ferrat, sur la tour de contrôle du terrain d'aviation de Nice et au cap d'Antibes. Tous ces postes étaient en liaison radio avec le bateau boute-feu.

Dans la présente Note, nous ne considérerons que les profils de direction sensiblement Nord-Ouest - Sud-Est. Un profil inverse put être réalisé au



Carte de la baie des Anges avec emplacements des principaux profils de tirs (numérotés). La ligne pointillée correspond au prolongement probable de la faille (gros trait).

Sud du cap Ferrat, ce qui ne fut malheureusement pas possible ailleurs, car il eut alors été nécessaire de procéder à l'explosion de charges de l'ordre de 40 à 50 kg à 2 ou 3 km des plages, opération absolument impraticable dans cette région.

Trois formations ont pu être mises en évidence, à savoir de haut en bas, des séries non consolidées, relativement peu épaisses (100 à 300 m), des sédiments semi-consolidés dont la vitesse est voisine de 2 500 m/s et l'épaisseur de l'ordre de 1700 m au Sud de l'embouchure du Var, une assise consolidée constituant le bed-rock dont la vitesse réelle est de 3 700 m/s au Sud du cap Ferrat ([1]).

Trois des profils considérés apportent des données intéressantes quant à la configuration de ce bed-rock, montrant d'une façon très nette qu'il est affecté par une faille de direction sensiblement Est-Ouest, distante de la côte d'environ 9 milles nautiques et dont le compartiment effondré se situe vers le large. Il est possible, à l'appui des formules proposées par M. Ewing et F. Press, d'avoir une idée du rejet de cette faille, lequel est de l'ordre de 600 à 700 m, c'est-à-dire très important (*fig.* 1).

Cet accident que nous avons mis en évidence apparaît limité à l'Est par le promontoire sous-marin du cap Ferrat, où les profils I et II montrent un bed-rock peu tourmenté, à faible pendage vers le Sud. A l'Ouest, le profil IX n'a pas révélé la présence de cette faille. Si elle se poursuit toutefois vers le Sud-Ouest, elle devrait passer sensiblement au point d'enregistrement du profil IX, près de la pointe même du cap d'Antibes. Il est peu probable qu'elle corresponde à la faille de tassement qui affecte transversalement le cap d'Antibes. Cet accident local qui n'apparaît pas dans la topographie sous-marine actuelle nous permet de tirer brièvement les remarques suivantes :

1° Il est probable que cette faille remplace localement le mouvement de flexure continentale mis en évidence par J. Bourcart, mouvement qui apparaît général sur tout le pourtour de la Méditerranée occidentale. Cette faille peut d'ailleurs avoir son origine dans une phase tectonique antérieure (phase provençale par exemple).

2° Bien que les vitesses trouvées dans le substratum faillé soient assez faibles, on peut penser qu'il correspond aux formations jurassiques et crétacées.

3° L'ampleur maximale du rejet de cette faille est certainement d'âge Pontien, corrélativement avec l'ennoyage général de la Provence vers le Sud (J. Aubouin et G. Mennessier, 1962) (2), l'orogénèse alpine et l'enfoncement du bassin méditerranéen.

4° L'affleurement, au Nord de cette fracture, des vases bleues pliocènes, leur passage immédiat au Sud à des dépôts deltaïques quaternaires, sans accidents topographiques, nous conduisent à envisager une accentuation du rejet durant le Pliocène et le Quaternaire inférieur, correspondant à la dernière phase paroxismale mise en évidence par L. Glangeaud (1951) (3). Une conséquence importante de cette dislocation récente de la pente continentale avec accentuation de son inclinaison est le glissement de la couverture sédimentaire non consolidée vers la plaine abyssale (courants de turbidité), le creusement ou le surcreusement des canyons.

5° Il convient de remarquer encore que la direction de cette faille s'accorde assez bien avec le tracé des fractures supposées par J. Bourcart (1960) (4), passant en cet endroit au pied de la pente continentale (glacis). On peut aussi penser que ces failles limitées, semblables

à celles qui affectent le Jurassique du littoral se répètent en beaucoup d'autres lieux de la pente continentale, donnant par endroits, peut-être, l'aspect d'un véritable graben.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) Le compte rendu détaillé de l'ensemble de l'étude séismique menée sur la pente continentale niçoise (emplacements des points de tirs, temps de propagation, hodochrones, etc.) paraîtra au cours de 1965 dans le *Bulletin de l'Institut Océanographique de Monaco.*

(2) J. Aubouin et G. Mennessier, *Essai sur la structure de la Provence*, Livre Professeur P. Fallot, II (*Bull. Soc. géol. Fr.*, 1962, p. 46-98).

(3) L. Glangeaud, *Interprétations tectonophysiques des caractères structuraux et paléogéographiques de la Méditerranée occidentale* (*Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 1, 1951, p. 735-762).

(4) J. Bourcart, *Carte topographique du fond de la Méditerranée occidentale* (*Bull. Inst. Océano. Monaco*, no 1163, 1960).

(*Laboratoire de Géophysique appliquée,*
Faculté des Sciences de Montpellier, Hérault
et *Laboratoire de Géologie dynamique, Sorbonne, Paris,* 5e).

GÉOLOGIE MARINE. — *Répartition des sédiments sous-marins autour des îles anglo-normandes.* Note (*) de M. **Pierre Hommeril**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La carte de la répartition des sédiments autour des îles anglo-normandes a été levée à l'aide de dragages. Les cailloutis, les graviers siliceux et les sables zoogènes couvrent des aires sensiblement équivalentes. Le « maerl », ainsi que les vases et sables littoraux sont moins fréquents et strictement localisés. Les courants, et notamment les courants de marées, semblent influer profondément sur cette répartition.

En mai 1962, mai 1963 et juin 1964, trois campagnes de dragages ont été effectuées autour des îles anglo-normandes, et entre ces îles et le Cotentin, par le bateau océanographique *Kornog* (1). La région étudiée (limitée par les méridiens 1°37′ et 2°47′ W Greenwich et par les parallèles 49°5′ et 49°37′ N), possède 2 480 km² de fonds sous-marins, auxquels il convient d'ajouter 140 km², appartenant à la zone intertidale. Elle est située au milieu d'étendues déjà, en majeure partie, prospectées (2). A partir du Cotentin, les fonds décroissent progressivement jusqu'à l'isobathe — 60 m, à l'Ouest de Guernesey. Les fonds les plus faibles (entre 0 et — 30 m) sont situés à l'Est de Jersey. 584 dragages (3) (dont 551, exécutés avec une drague *Rallier du Baty* et 33 avec les cônes *Berthois*), ont rapporté 550 échantillons de sédiment.

Les documents antérieurs, concernant la couverture sédimentaire de cette zone (4), ne permettaient pas une cartographie complète, mais apportaient des données qui ont été très souvent vérifiées lors de ces trois campagnes. Les méthodes employées pour la caractérisation des divers sédiments sont semblables, pour l'essentiel, à celles de Boillot (2) et permettent la séparation des fonds sous-marins en cinq zones sédimentaires (par rapport aux définitions préconisées par Boillot, seules les zones IV et V ont été modifiées ou simplement précisées) :

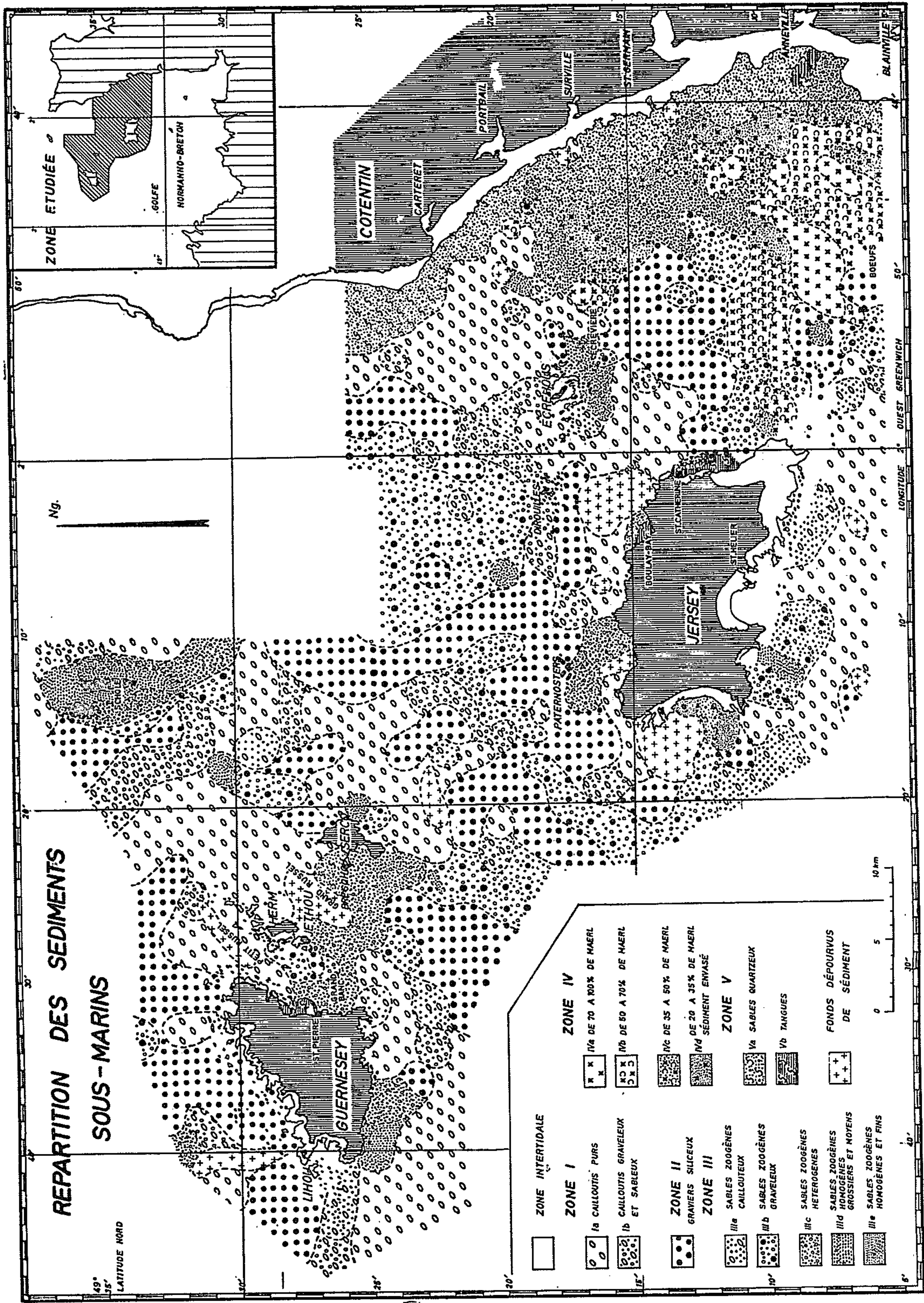
— zone I : les cailloutis couvrent environ 788 km², soit 31,5 % des fonds étudiés;

— zone II : les graviers siliceux couvrent 556 km², soit 22,5 % des fonds;

— zone III : les sédiments zoogènes couvrent environ 685 km², soit 28 % des fonds;

— zone IV : les sédiments phycogènes couvrent 210 km², soit 8 % des fonds; ils sont composés en majeure partie de débris de maerl [*Lithothamnium solutum* surtout, mais également *Lithothamnium calcareum* (5)] et ont été séparés en quatre sous-zones selon l'importance de la phase phycogène, variant de 20 % à 100 % (6);

— zone V : les sédiments pré-littoraux terrigènes, essentiellement siliceux couvrent 159 km², soit 6,5 % des fonds; ils se présentent sous deux aspects assez différents ;


REPARTITION DES SEDIMENTS SOUS-MARINS
ZONE ETUDIÉE
GOLFE NORMANNO-BRETON
COTENTIN
CARTERET
PORTBAIL
SURVILLE
JERSEY
GUERNESEY
HERM
JETHOU
SERCQ
ECREHOUS
PATERNOSTERS
ST PIERRE
ST HELIER
BLAINVILLE
LATITUDE NORD
LONGITUDE OUEST GREENWICH
ZONE INTERTIDALE
ZONE I
Ia CAILLOUTIS PURS
Ib CAILLOUTIS GRAVELEUX ET SABLEUX
ZONE II
GRAVIERS SILICEUX
ZONE III
IIIa SABLES ZOOGÈNES CAILLOUTEUX
IIIb SABLES ZOOGÈNES GRAVELEUX
IIIc SABLES ZOOGÈNES HETEROGÈNES
IIId SABLES ZOOGÈNES HOMOGÈNES GROSSIERS ET MOYENS
IIIe SABLES ZOOGÈNES HOMOGÈNES ET FINS
ZONE IV
IVa DE 70 A 100% DE MAERL
IVb DE 50 A 70% DE MAERL
IVc DE 35 A 50% DE MAERL
IVd DE 20 A 35% DE MAERL SÉDIMENT ENVASÉ
ZONE V
Va SABLES QUARTZEUX
Vb TANGUES
FONDS DÉPOURVUS DE SÉDIMENT
0 5 10 km

— sous-zone V *a* : sables quartzeux, avec moins de 25 % d'éléments inférieurs à 0,050 mm, de 0 à 50 % de calcaire coquillier;

— sous-zone V *b* : tangues, avec plus de 25 % d'éléments inférieurs à 0,050 mm, de 20 à 50 % de calcaire coquillier.

Enfin, les sédiments intertidaux de cette région sont, essentiellement, des sables fins et homogènes, pauvres en calcaire. Ils pourraient, sauf exception, être classés dans la sous-zone V *b* (sédiments des havres et baies abritées) ou dans la sous-zone V *a* (sédiments des autres parties du littoral).

La région étudiée est caractérisée par la grande diversité de ses sédiments qui se disposent en une marquetterie irrégulière. Les cailloutis forment des nappes étirées dans le sens Nord-Est - Sud-Ouest (nappe entre Carteret et Jersey, scindée par les Écrehous; entre la Schôle et Guernesey ou au Sud-Est de Sercq). Au Sud-Ouest de Guernesey et au Sud de Jersey commencent deux nappes se poursuivant hors du périmètre d'étude.

Les graviers siliceux et les sables zoogènes graveleux, prennent en écharpe la partie axiale, entre Guernesey et Jersey. Ils sont prédominants au Nord de Guernesey et forment une tache importante entre Jersey et le Cotentin.

Les sables zoogènes se remarquent en des points très localisés, où ils forment souvent de véritables dunes hydrauliques (banc de la Schôle banc de l'Écrevière, Grand Banc).

Les sables phycogènes parsèment exclusivement les faibles fonds entre Jersey et le Cotentin, surtout au Sud de la ligne joignant la baie de Sainte-Catherine au havre de Saint-Germain. Une zone plus modeste se localise à l'Est des Écrehous. Un gradient d'apauvrissement Nord-Ouest - Sud-Est apparaît nettement pour cette zone et peut être justifié également pour la zone sud. Sur d'aussi faibles fonds, les courants de flot, qui suivent cette direction [du début du flot, jusqu'à — 1 h 30 mn avant la pleine mer ([7])], ont sans doute une influence prépondérante, dans la dispersion du maerl mort.

Les sables siliceux frangent de façon très nette le littoral du Cotentin, jusqu'à une distance maximale de 10 km vers le large (au droit des Ecrehous). Les sablons et tangues se localisent dans une petite fosse devant Anneville et dans les baies, abritées des houles du large (Sainte-Catherine et Boulay-Bay à Jersey, Saint-Pierre à Guernesey).

Enfin les surfaces où les dragages n'ont pas ramené de sédiment (80 km^2 environ, soit 3,5 % des fonds), correspondent aux couloirs où s'engouffrent violemment les courants de marées (Grand Russel, Petit Russel, Ruau), qui contribuent à balayer les sédiments meubles du fond.

Les divers courants et en particulier les courants de marées, très forts en cette partie externe du golfe normanno-breton, influent donc nette-

ment sur la disposition des sédiments. Ils déterminent notamment la localisation et l'orientation des bancs de sable. Ceux-ci sont situés à l'abri des houles du large, ou bien, en des points caractérisés par des courants de marées moins violents et nettement giratoires [banc de la Schôle ([7])]. Ils conditionnent la dispersion du maerl mort, ainsi que l'entretien de fonds dépourvus de sédiment. La grossière alternance des bandes de cailloutis et de graviers et leur disposition, schématiquement orientée Nord-Est - Sud-Ouest, paraît, par contre, plus difficilement explicable. Si l'on admet [Boillot ([2]), 1964], que ces sédiments grossiers sont résiduels, et proviennent de dépôts périglaciaires effectués en période de régression marine, cette disposition traduirait, peut-être, un sens de mise en place de ces nappes, dirigé sensiblement vers le Sud-Ouest, à partir des reliefs du Nord-Cotentin.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

([1]) Bâtiment du C. N. R. S., dont l'exploitation est dirigée par le Professeur A. Guilcher.

([2]) J. Bourcart et G. Boillot, *Rev. Géog. phys. et Géol. dyn.*, (2), 3, 1960, f. 4, p. 189-199; F. Ruellan et Y. Beigbeder, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1566; F. Ruellan et A. Dagorne, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2199; G. Boillot, *Thèse* (*Ann. Inst. Oc.*, 42, f. 1, 1964, p. 1-219).

([3]) Les points de dragages, repérés au Decca, sont espacés de 1 mille nautique pour la zone située entre Jersey et le Cotentin et de 1,5 mille, pour les autres zones.

([4]) *Serv. Hyd. Marine*, cartes de navigation n° 826.880, 3155 et 5232; Thoulet, *Carte lithologique sous-marine des côtes de France*, Chalamel, Paris, 1922; L. Dangeard, *Thèse* (*Ann. Inst. Oc.*, nouv. série, 6, f. 1, 1923, 296 pages).

([5]) Échantillons déterminés par Mme J. Cabioc'h, Laboratoire de Biologie marine de Roscoff.

([6]) Malgré leur faible teneur pondérale en débris phycogènes (de 20 à 35 %) les sédiments de la sous-zone IV *d* donnent encore l'impression de sables à maerl, mais fortement envasés.

([7]) *Serv. Hyd. Marine*, publ. n° 550, 1953.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Rouen à Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime* et *Centre de Géologie marine de la Faculté des Sciences de Caen.*)

STRATIGRAPHIE. — *Nouvelles données concernant l'extension du faisceau de Steinbesch dans le bassin houiller de Lorraine, sur la base des analyses palynologiques.* Note (*) de MM. **Boris Alpern, René Guerrier, Jean-Jacques Liabeuf** et **Jean-Pierre Ybert**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude des microspores et des mégaspores du Westphalien du siège de la Houve a permis d'y reconnaître le faisceau de Steinbesch, ce qui remonte d'environ 600 à 700 m la position théorique de ce gisement dans l'échelle stratigraphique de référence du bassin houiller lorrain.

L'existence de couches de passage du Westphalien au Stéphanien a été reconnue à la suite d'une campagne de sondages effectuée avant 1930 dans la partie centrale du bassin lorrain. Cette série, qui comprend le conglomérat de Tritteling surmonté du faisceau productif de Steinbesch, est caractérisée par une flore d'affinité stéphanienne où le *Mixoneura sarana* de la zone de Saint-Avold est associé aux *Pecopteris* des couches d'Ottweiler (*P. unita*, *P. lamuriana*, *P. Pluckeneti* et formes cyathéoïdes du type *P. pectinata*). Cette flore mixte a permis de définir la zone de Faulquemont ([1]) dont l'extension était reconnue jusqu'alors dans la seule région de la Nied.

Les études palynologiques entreprises par le CERCHAR sur le bassin houiller lorrain, ont conduit à reconnaître cette zone dans le faisceau exploité au siège de la Houve, à environ 15 km au Nord - Nord-Est de la région de Faulquemont, et considéré jusque-là comme appartenant exclusivement au faisceau de Laudrefang.

L'examen des microspores a en effet permis de reconnaître, tant à Faulquemont qu'à la Houve la zone *e* ([2]), caractérisée par la présence de *Torispora verrucosa* et *Thymospora obscura*, associées à *Torispora securis* et *Lycospora pusilla* comme formes dominantes. Cette zone palynologique est également connue à Merlebach (à partir des veines Frieda), Folschviller (à partir des couches $\gamma - \gamma'$) et Simon (au-dessus de la veine F) ([3]).

Cette assimilation étant acquise, l'examen des mégaspores a conduit à préciser en partie les positions relatives des faisceaux exploités à la Houve et à Faulquemont. On note, en effet, la présence de *Bentzisporites luxatus* dans la partie inférieure des gisements de Faulquemont et de la Houve; en outre cette présence est caractéristique sous la veine Julie de Merlebach. Il faut également signaler la disparition de *Valvisisporites saarensis* au niveau des veines Frieda de Merlebach, 17 et 18 de Faulquemont.

L'identité des complexes sporopolliniques ainsi établie et l'assimilation stratigraphique qui en découle nous permettent d'interpréter les données fournies par un sondage réalisé dans le gisement de la Houve au puits Barrois. Ce sondage a recoupé au mur de la veine F une série de 500 m

très pauvre en veines exploitables, assimilable au faisceau de Laudrefang comme le confirme la présence de *Mixoneura sarana* et d'autres espèces caractéristiques des Flambants supérieurs, observées par M. P. Corsin. Le conglomérat recoupé entre 505 et 514 m correspondrait donc au conglomérat de Merlebach réduit ici au dixième de son épaisseur, et l'apparition de *Pecopteridium Defrancei* à partir de 630 m indiquerait la présence du faisceau de Petite-Rosselle (Flambants inférieurs) sous-jacent.

Conclusions. — Les résultats des études palynologiques permettent donc d'établir que le faisceau de Steinbesch, qu'on croyait jusqu'alors localisé au seul champ de Faulquemont, est présent dans celui de la Houve. Le conglomérat situé au toit de la veine C de ce gisement correspondrait aux séries conglomératiques plus ou moins stériles au-dessus de la veine 8 de Faulquemont. Des études complémentaires sont en cours pour confirmer ce point de détail de notre assimilation.

De ce fait la coupe stratigraphique du siège de la Houve se trouve remontée d'environ 600 à 700 m dans le Westphalien D dont elle atteindrait maintenant la limite supérieure. Ces faits pourraient avoir une incidence sur l'importance des réserves dans cette partie du bassin, bien que le sondage Barrois ait révélé un faisceau de Laudrefang pratiquement stérile sur la bordure orientale; il n'est pas exclu, en effet, qu'il soit productif dans d'autres zones en particulier dans le champ central.

Les faits établis précisent nos connaissances sur la stratigraphie et la structure du bassin houiller lorrain. En particulier, l'érosion antéstéphanienne marquée par le conglomérat de Holz et affectant la tête du Westphalien D vers le Nord du bassin, ne revêt pas l'importance qu'on lui attribuait jusqu'alors dans le champ de la Houve.

Ainsi, la méthode palynologique se montre particulièrement efficace pour préciser les corrélations à l'intérieur des bassins houillers et spécialement dans ceux qui présentent, comme la Lorraine, des variations latérales de faciès rapides.

De plus, pour le cas exposé dans cette Note, la palynologie conduit à des conclusions, à la fois pratiques pour la mise en valeur du gîte, mais ausi d'ordre général concernant l'histoire géologique du bassin.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) P. Pruvost, *Descr. Geol. Bassin houiller Sarro-lorrain* (*Études des Gîtes minéraux de la France*, 1934).

(2) B. Alpern, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5170.

(3) B. Alpern, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 5, 1960, p. 527-533.

(*Centre d'Études et Recherches des Charbonnages de France, CERCHAR,*
à *Verneuil-en-Halatte, Oise*
et *Service géologique des Houillères de Lorraine à Merlebach, Moselle.*)

STRATIGRAPHIE. — *Découverte d'une faune du Muschelkalk dans le Trias du corridor de Boyar (Province de Cadix, Espagne).* Note (*) de M. **Pierre Chauve**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le corridor de Boyar est une dépression allongée d'Ouest en Est située entre le massif subbétique de la Sierra del Pinar au Nord et les montagnes pénibétiques des Sierras d'Ubrique et de l'Endrinal au Sud. La ville de Grazalema se trouve à son extrémité orientale. Le terme de « corridor de Boyar » a été donné par M. Blumenthal (1). L'étude de cette zone a été reprise récemment (2). Rappelons qu'entre le Pénibétique et le Subbétique se rencontre une série d'unités : l'unité de Paterna, les écailles de los Majales et du Fresnillo ainsi qu'une unité de flysch (unité du corridor de Boyar).

L'unité de Paterna (3) forme certainement le substratum de l'ensemble et ne doit affleurer que dans le Nord de la vallée. L'unité du corridor de Boyar est bien développée dans la partie orientale et en constitue sans doute le terme le plus élevé, elle doit être à rattacher aux nappes du flysch du Campo de Gibraltar. Les écailles de los Majales et du Fresnillo constituent une série de lambeaux coincés sous le Pénibétique. La série stratigraphique de ces écailles montre une succession en général assez réduite, comportant à la base un Trias principalement argilo-dolomitique, un Jurassique dolomitique et calcaire, un Crétacé inférieur (?) et moyen argileux avec des radiolarites, un Crétacé supérieur et un Éocène calcareux.

Le Trias est bien visible au col de Boyar. Dans la tranchée de la route on peut relever du Nord vers le Sud trois ensembles lithologiques (coupe *a* de la figure) :

1. Une série argileuse qui débute par des argiles vertes associées à un peu de gypse et qui se poursuit par une alternance de niveaux argileux et de niveaux dolomitiques à patine jaune, en petits bancs, comprenant en outre de très rares passées gréseuses.

2. Une série argilo-dolomitique avec des bancs de dolomie plus épais et plus nombreux, les niveaux argileux de couleur verdâtre étant plus minces. Cette série se marque dans la morphologie par un petit relief.

3. Un ensemble argileux avec quelques bancs de dolomie, mais où apparaissent des niveaux de grès fins. Ces grès, en général lenticulaires, peuvent devenir assez importants et donner des bancs puissants de plusieurs mètres d'épaisseur.

C'est dans le niveau 2 qu'une faune a été trouvée. Il s'agit de deux niveaux de lumachelles calcaro-dolomitique de quelques décimètres d'épaisseur. Ils ont livré (4) :

— des Lamellibranches : *Nucula* sp., *Myophoria* cf. *kiliani* M. Schmidt, *Myoconcha* sp., *Gervilleia costata* Schlot. G. *goldfussi* Stromberg, G. cf. *faberi* Winkler, *Mytilus eduliformis* Schlot., *Myalina* aff. *blezengeri* Philippi, etc.;

— des Gastéropodes : cf. *Natica minima* Assman, *Hologyra* sp., cf. *Omphaloptycha waageni* Kittl, des *Neritidæ*, etc.;

— deux exemplaires de Céphalopodes (Nautiles) à rapporter au genre *Tainoceras*.

Les Lamellibranches et les Gastéropodes sont de très petite taille, évoquant une faune jeune d'herbier. Parmi les espèces les plus intéressantes au point de vue stratigraphique (5), notons *Gervilleia costata*, connue du Werfénien au Muschelkalk, *G. goldfussi* du Trias moyen, *Myophoria*

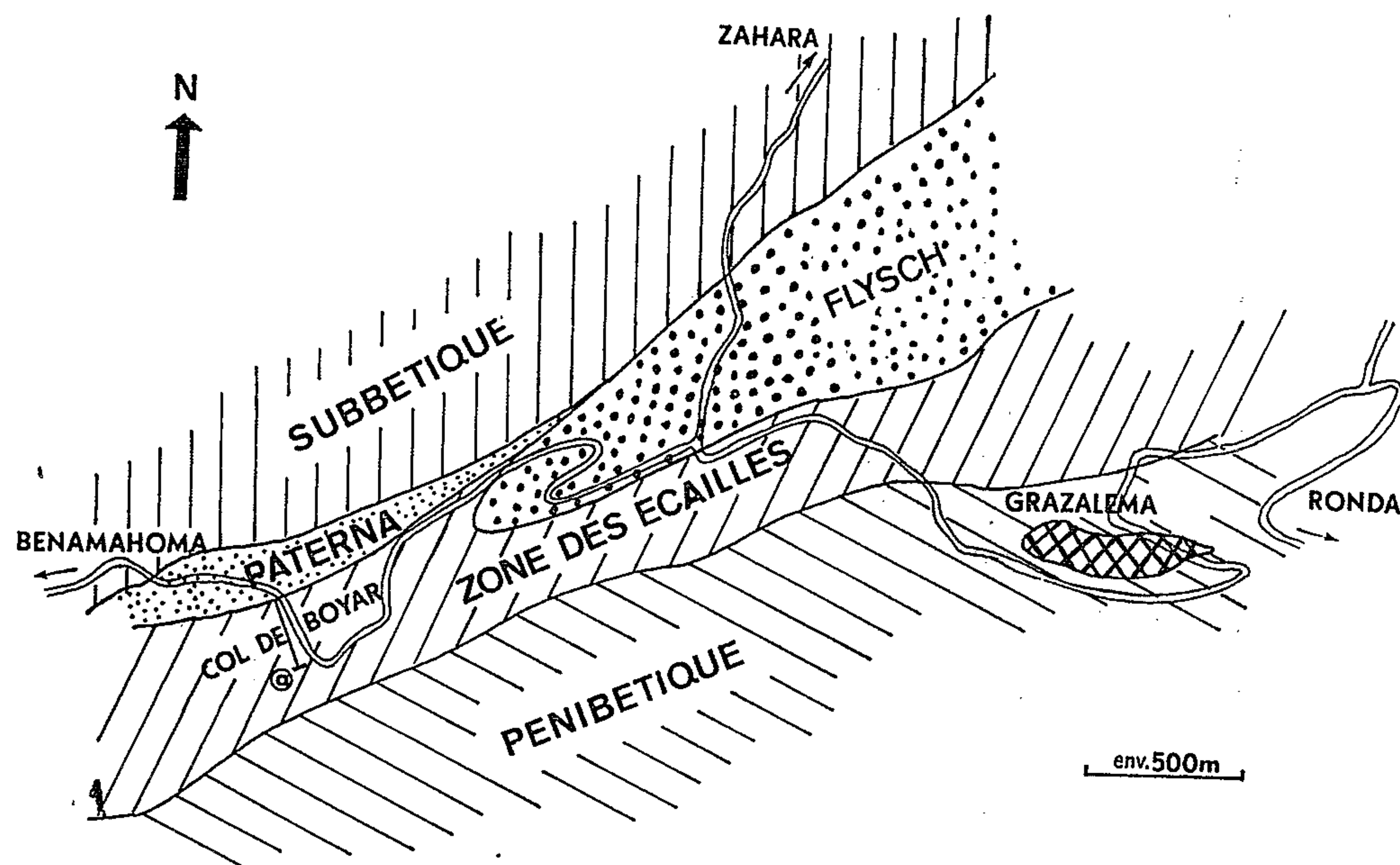


Schéma tectonique simplifié du corridor de Boyar.

kiliani et *Myalina blezengeri* qui ne semblent exister qu'au Muschelkalk supérieur. Leur association semble indiquer que ces niveaux appartiennent au Muschelkalk supérieur.

Outre la présence de Céphalopodes, très rares, jusqu'à présent dans le Sud de l'Espagne, il est intéressant de noter la présence de Nautiles ornés du genre *Tainoceras* dans un tel niveau; les espèces décrites jusqu'à présent n'ont été signalées que dans le Permien et une seule forme est connue

dans le Carnien des Alpes ([6]). Il s'agit de *Trematodiscus* (*Tainoceras*) *klipsteini* décrite en 1882 par Mojsisovics.

Les indications succinctes données ici seront complétées ultérieurement; le corridor de Boyar est en effet un des très rares secteurs de la zone septentrionale des Cordillères bétiques où l'on possède une coupe presque complète du Trias.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

([1]) M. BLUMENTHAL, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 3e série, 5, 1935, p. 659.

([2]) P. CHAUVE et P. HOPPE, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 4, 1962, p. 303.

([3]) P. CHAUVE, *Livre Mém. Prof. P. Fallot*, I, 1960, p. 257; Mémoires hors série de la Société géologique de France.

([4]) Mme G. Termier m'a apporté une aide essentielle en me déterminant deux de ces faunes.

([5]) M. SCHMIDT, *Abhandl. Heidelberger Akad. Wiss.*, n° 22, 1936.

([6]) B. KUMMEL, *Geol. Survey. P. P.*, n° 250, 1953.

(*Laboratoire de Géologie générale à la Sorbonne, Paris.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Sur la nature des « gneiss de Brest » et sur leurs relations avec les quartzophyllades de l'Élorn et les micaschistes du Conquet (Finistère).* Note (*) de MM. **Louis Chauris** et **Jean Michot**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La formation connue sous le nom de « gneiss de Brest » (1) s'étend des abords de la pointe Saint-Mathieu à la baie de Morlaix, sur plus de 70 km de long et 1 à 3 km de large. Ce vaste ensemble est orienté suivant la direction générale Ouest-Sud-Ouest - Est-Nord-Est du Pays de Léon.

Son faciès septentrional, localement recoupé par le granite du Trez-Hir et le granite de Kersaint (2), est limité, au Nord-Ouest, par le complexe métamorphique du Conquet, parallèle à la direction des gneiss. Son faciès méridional est bordé par les quartzophyllades de l'Élorn.

1. *Les « gneiss de Brest »*, de type œillé, offrent une texture gneissique bien marquée. Ils contiennent très souvent de petits nodules de quartz, ainsi que de fins amas lenticulaires phylladeux. Localement, ils renferment en outre des restes de bancs de quartzite pur ou alternant avec de fines intercalations phylladeuses, voire même des lentilles de phyllade. Toutes ces « enclaves » restent constamment disposées parallèlement à la texture gneissique.

Microscopiquement, le gneiss présente une structure cloisonnée et une texture nettement orientée, à caractère mylonitique. Il se compose de phénoclastes d'oligoclase à 12-15 % an, de feldspath potassique (rare) et de quartz, parfois très fortement granulés, groupés en agrégats lenticulaires allongés parallèlement les uns aux autres, et séparés par de fines linéoles dans lesquelles sont associés la biotite en paillettes plus ou moins déformées, la muscovite, l'apatite, le zircon et le sphène.

Tantôt plus foncé, tantôt plus clair, cet aspect moyen du gneiss de Brest (carrière de Hildy) est le plus fréquent. Cependant, du Nord au Sud, il présente de nettes variations de faciès.

Dans le faciès septentrional (carrière de Pont-Cabioch), la texture mylonitique s'estompe légèrement. Le quartz est cataclasé, mais les plagioclases sont moins déformés et conservent par endroits la structure phénoblastique qui caractérise également certaines formations du Conquet. A la biotite s'associent du grenat et une amphibole vert bleuté, localement rétromorphosée en épidote et biotite.

Dans le faciès méridional, en approchant du contact avec les quartzophyllades de l'Élorn, la texture mylonitique s'accentue, les feldspaths sont de plus en plus fracturés et saussuritisés, la biotite se chloritise et la muscovite prend un développement de mieux en mieux marqué. Finalement, sur plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur, la zone de contact est jalonnée par une mylonite œillée (amygdaloschiste) dans laquelle une

fine mouture quartzo-plagioclasique, associée à des linéoles muscovito-chloritiques, cimente d'innombrables petits débris de plagioclase et de quartz (carrière de Mesgalon).

2. *Les quartzophyllades de l'Élorn*, de caractère épizonal, (carrière de Mesgalon et phare du Portzic), sont constitués par une alternance de lits de micropsammite et de micropsammarkose parfois très riche en plagioclase, à réticulation séricito-chloritique, et de micropsammophyllade souvent largement recristallisé, à grands phénoblastes de muscovite. Ces phénoblastes, contenant de fines intercalations chloritiques, forment des yeux englobés par une matrice phylliteuse à texture orientée; ils présentent généralement une extinction onduleuse et sont souvent très fracturés.

Vers la zone de contact avec le gneiss de Brest, la texture devient de plus en plus nettement mylonitique; les grains détritiques de quartz et de plagioclase acquièrent progressivement une extinction onduleuse.

En plusieurs points, la zone des quartzophyllades renferme des niveaux interstratifiés dont la composition, la texture et la structure sont très voisines de celles du gneiss de Brest; de plus, il est possible d'y suivre la genèse des nodules de quartz et des amas lenticulaires de phyllade signalés dans ces gneiss. En effet, les intercalations de minces lits quartzitiques ou phylladeux qu'ils renferment, passent très souvent, en direction, à des chapelets de nodules formés par ces mêmes roches; plus la texture gneissique de ces niveaux s'affirme, plus la distribution des nodules se rapproche de celle observée dans le gneiss proprement dit.

La présence, d'une part de niveaux interstratifiés du type « gneiss de Brest » dans les quartzophyllades de l'Élorn, d'autre part d'« enclaves » ou nodules de quartz, de quartzites et de phyllades dans les gneiss de Brest proprement dits, semble être en faveur de l'origine des deux séries à partir de masses sédimentaires comparables.

Cependant, la masse principale des gneiss et les quartzophyllades sont actuellement en contact par une faille qui, sur une épaisseur de plusieurs dizaines de mètres, est responsable de la mylonitisation. Cet écrasement a d'ailleurs affecté les gneiss sur toute leur épaisseur, provoquant une réadaptation texturale de toute la masse. Les fortes rétromorphoses sont principalement localisées dans la région même du contact, c'est-à-dire là où la déformation a présenté son ampleur maximale. L'association minérale résultant de la mylonitisation confère à ce phénomène une bathymétrie de caractère épizonal, ce qui l'oppose au phénomène d'extension beaucoup plus générale qui est à l'origine même des gneiss dont le faciès-minéral indique, partout où il est conservé, une évolution mésozonale.

3. *Les micaschistes et les schistes cristallins du Conquet* sont situés, en concordance, sous les gneiss de Brest; ils renferment eux-mêmes plusieurs niveaux lenticulaires assez importants, dont la composition minérale

(association également mésozonale) et la structure rappellent celles des gneiss de Brest. Ces deux unités, liées tant au point de vue stratigraphique que métamorphique, se distinguent uniquement par l'homogénéité primitive plus grande de la série des gneiss de Brest et par le développement de la texture mylonitique qui, ultérieurement, a modifié cette dernière roche.

Conclusion. — Le complexe géologique compris entre l'Élorn et Le Conquet aurait constitué à l'origine un ensemble concordant, à métamorphisme croissant vers le Nord. Les « gneiss de Brest », comme les micaschistes et les schistes cristallins du Conquet, proviendraient du métamorphisme, en mésozone, d'une série sédimentaire assez semblable à celle qui a donné naissance aux quartzophyllades de l'Élorn. Le caractère si particulier des « gneiss de Brest » s'expliquerait par leur composition originelle, à dominance arkosique, et par leur écrasement, postérieur au métamorphisme général, le long de la bordure méridionale du domaine cristallophyllien du Pays de Léon.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) Ch. Barrois, *Feuilles géologiques de Brest et de Morlaix au 1/80 000.*

(2) Le « gneiss de Brest » ne représente en aucune façon le faciès de bordure du granite de Kersaint qu'il déborde très largement, tant à l'Ouest qu'à l'Est.

(*Laboratoire de Minéralogie de l'Institut Catholique de Paris*
et *Laboratoire de Minéralogie-Pétrographie*
de l'Université Libre de Bruxelles.)

TECTONIQUE. — *Le style tectonique de la bordure Nord-Est des montagnes de la Salette (secteur Sud-Ouest du massif du Pelvoux).* Note (*) de M. **Jean Aprahamian**, transmise par M. Léon Moret.

Le contact entre le socle paléozoïque et sa couverture mésozoïque au Nord-Est des montagnes de la Salette montre que la tectonique y est déterminée par les mouvements du socle liés aux rejeux latéraux et verticaux d'accidents anciens, et présente un style à rapprocher du « style en festons » existant plus au Nord en bordure des massifs cristallins externes.

Le versant Nord des montagnes de la Salette, qui forme la rive gauche de la Bonne, d'Entraigues au hameau de la Chalp, est limité au Sud-Ouest par la crête joignant le Colombier, le Mont Gargas, le Chamoux, la Croix de Rougny (feuille au 1/20 000 La Mure n° 7).

La limite des affleurements du socle cristallin ou cristallophyllien, qui présente plus au Nord une direction Nord-Nord-Est - Sud-Sud-Ouest, s'est infléchie pour devenir ici Ouest-Nord-Ouest - Est-Sud-Est. Cette direction ne coïncide pas exactement avec celle du cours de la Bonne puisque plusieurs affleurements importants du socle : l'éperon d'Entraigues (sommet des Ferrières, Tête de Combe Large), la masse triangulaire du Chamoux et le Quairelet, se trouvent sur la rive gauche. Ce socle comporte une série métamorphique d'âge inconnu et une série houillère complexe (Westphalien et Stéphanien au Villard d'Entraigues) peu ou pas métamorphique. Le Houiller se montre lié étroitement au socle cristallophyllien lors des phases tectoniques postérieures aux mouvements hercyniens, et les différents éléments de cet ensemble se trouvent actuellement à des altitudes nettement différentes : 1240 m pour le sommet des Ferrières, 2 200 m pour le Chamoux et 1900 m pour le Quairelet.

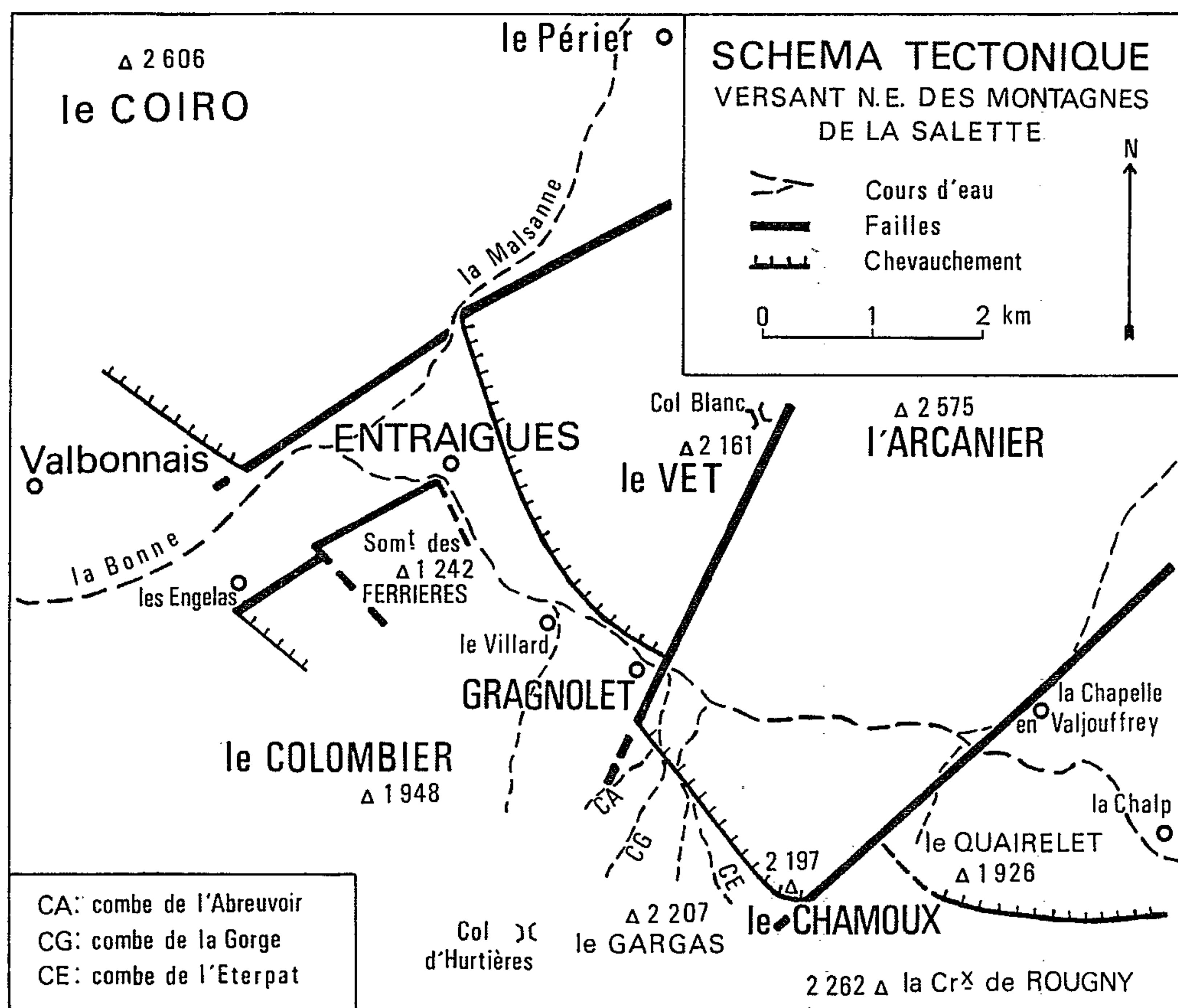
Les décalages de ces trois éléments principaux du socle anté-triasique sont liés à l'existence de grands accidents transverses de direction Nord-Nord-Est - Sud-Sud-Ouest tronçonnant le contact socle-mésozoïque qui est chevauchant dans une partie du secteur.

Sur la bordure Ouest du bloc du Chamoux, la présence de Lias calcaire au bord de la route, à l'entrée du hameau de Gragnolet à la cote 900 m, alors que les micaschites et quartzites métamorphiques se retrouvent 1300 m plus haut, vers le sommet du Chamoux, est le premier indice de l'existence de l'un de ces accidents transverses.

Le socle cristallophyllien qui se suit en effet très bien en rive droite de la Combe de l'Éterpat (bordure Sud-Ouest du Chamoux), où il descend jusqu'au niveau du canal du Beaumont, se prolonge plus à l'Ouest par quelques affleurements de quartzites métamorphiques et micaschistes : l'un une dizaine de mètres au-dessus du confluent Combe de la Gorge-Combe de l'Abreuvoir; l'autre, plus important, sur la bordure du Bois des Combes entre 1070 et 990 m. Mais ce dernier affleurement s'interrompt suivant une direction Sud-Sud-Ouest - Nord-Nord-Est, au-delà de laquelle

on trouve, vers le Nord-Ouest quelques petits affleurements de Trias, puis le Lias de Gragnolet. Cette interruption est due à un accident transverse dont la continuation sur la rive droite de la Bonne a été observée en compagnie de P. Gibergy, en face de Gragnolet, entre les sommets du Vet, 2161 m, et de l'Arcanier, 2573 m.

Le Vet montre au-dessus de 1800 m environ une série de Trias et Lias inclinés vers le Sud-Est. Les mêmes niveaux se retrouvent, en lambeaux plus petits et avec une position identique au sommet de l'Arcanier, c'est-à-dire 800 m plus haut.



Le décalage est produit par une faille, ou plutôt une série de failles plus ou moins parallèles, de direction Sud-Ouest - Nord-Est, empruntant la Combe du Vet et le col Blanc.

Sur la rive gauche, ces failles qui abaissent le compartiment Nord-Ouest, permettent bien d'expliquer la présence de Trias puis de Lias au Nord-Ouest des affleurements cristallophylliens du Bois des Combes; mais le compartiment élevé a été également décalé vers le Sud, puisque le socle anté-mésozoïque se retrouve sur la rive droite de la Bonne entre Gragnolet et Entraigues.

La présence en rive gauche de la Bonne de l'éperon d'Entraigues, formé par le socle cristallin et cristallophyllien, s'explique par l'existence

d'un nouveau décalage transverse suivant la bordure Sud-Est du Coiro, et empruntant la direction de la vallée de la Malsanne (au Nord-Ouest d'Entraigues). L'éperon d'Entraigues serait alors la terminaison du massif du Coiro décalée vers le Sud-Ouest et séparée de lui par une zone d'effondrement : la vallée de la Bonne entre Entraigues et les Engelas.

Au Sud-Est du bloc du Chamoux un troisième accident transverse, également orienté Nord-Est - Sud-Ouest, détermine un escarpement en bordure du vallon de la Chapelle et provoque l'abaissement du bloc du Quairelet d'environ 300 m. On pourrait suivre la trace de cette cassure dans la Combe de Champ Reynier, en direction de la Chapelle-en-Valjouffrey, puis de la vallée du ruisseau de Béranger remontant vers Valsenestre.

Dans les compartiments délimités par les trois accidents transverses on peut observer les relations entre le socle cristallin et cristallophyllien et sa couverture.

Dans le compartiment du Quairelet, au Sud de ce sommet formé de micaschistes, le contact de ces derniers avec la série sédimentaire est partiellement normal, car le Houiller non métamorphique avec traces de plantes et le Trias qu'on suit depuis le Quairelet jusqu'à la Crête de Près Clos montrent un pendage Sud, mais la série du Lias, qui a un pendage Nord, semble se déverser vers le Sud lorsqu'on monte en direction de la Tête de la Pale.

Dans le compartiment suivant, le socle chevauche fortement sa couverture. Au sommet même du Chamoux, le Lias très écrasé n'est pas séparé par plus de 8 m des grès et conglomérats métamorphiques d'âge vraisemblablement carbonifère, ce qui traduit un laminage certain du Trias et de la base du Lias. Les couches sont d'autant plus laminées qu'on se trouve plus haut dans le massif.

Vers le haut de la Combe de l'Éterpat les calcaires gris du Lias viennent pratiquement au contact du socle métamorphique; à la cote 1900 leur pendage est vertical, tandis que les couches sont très écrasées; à la cote 1450 les bancs moins écrasés ont un pendage de 75° vers le Nord-Est. Au fond même de la Combe, à la cote 1330, un niveau calcaire friable à nombreuses traces charbonneuses, moules de gastéropodes et bivalves, ainsi que de nombreux débris de coquilles, représente l'équivalent de l'Hettangien de Beaufin près de Corps. Son pendage est de 60° vers le Nord-Est.

A la cote 1140 dans la Combe de la Gorge, puis à la cote 1120 dans la Combe de l'Abreuvoir (c'est-à-dire au Sud des quartzites métamorphiques et micaschistes du Bois des Combes), ce sont les cargneules, dolomies, argilites du Trias au-dessous desquelles on trouve les spilites massifs, qui comme dans toute la région forment le sommet du Trias, et sont suivis des calcaires du Lias, débutant ici par un niveau à traces charbonneuses (Hettangien). Toute cette série présente un pendage de 50 à 60° vers le Nord-Est.

Le bloc de socle formant le massif du Chamoux est donc chevauchant vers le Sud - Sud-Ouest, sur une série sédimentaire renversée. Le chevauchement, très net dans sa partie basse, diminue pour passer à un contact qui devient vertical dans sa partie terminale, mais simultanément les termes inférieurs de la série sédimentaire disparaissent par laminage.

Dans le compartiment du Vet sommet des Ferrières le Trias, qui marque le contact entre le socle et la couverture, se rencontre d'une part aux Engelas (limite Sud-Ouest de l'éperon d'Entraigues), puis au col d'Hurtières, où il forme un anticlinal, et d'autre part dans la Combe du Villard. Si l'on tient compte de l'accident qui borde au Sud le massif du Coiro, et limite au Nord le compartiment étudié, on peut constater que le Trias des Engelas constitue le prolongement de celui de Valbonnais. L'anticlinal du col d'Hurtières correspondrait alors au passage du Trias au-dessus de la terminaison du Coiro, pour rejoindre un synclinal d'Entraigues-Gragnolet, tandis que les affleurements de ce synclinal représenteraient le prolongement de la zone synclinale du Périer, ici resserée entre le Vet et les Ferrières. C'est ce synclinal qui, au Sud-Est de l'accident du Vet, est chevauché par la masse cristalline du Chamoux.

On peut attribuer cette avancée du Chamoux à l'absence de butoir au Sud des Ferrières par suite de l'ennoyage de cet épaulement vers le Sud-Est, et aussi à l'existence d'un décalage vertical ancien déjà important entre le massif du Chamoux et sa bordure Sud-Est.

On ne peut en effet expliquer la tectonique de la région étudiée que par une tectonique de socle, comportant le rejeu latéral et vertical, au cours de phases plus récentes, d'accidents anciens, limitant déjà des blocs de socle relativement indépendants les uns des autres. Ces accidents avaient déjà joué un rôle important lors des mouvements hercyniens, comme semble le montrer la présence de Houiller non métamorphique dans les compartiments abaissés (le Villard, le Quairelet), et son absence sur les blocs élevés. Le rejeu des divers blocs se serait donc fait ici dans le même sens que le mouvement originel, mais c'est lui qui permet et détermine l'allure en feston du chevauchement du socle sur sa couverture mésozoïque, selon un style très général plus au Nord (Dôme de la Mure, Belledonne) (1).

Les directions principales relevées dans le socle cristallin et cristallophyllien doivent se poursuivre, plus au Sud, dans la couverture sédimentaire, mais celle-ci, beaucoup plus plastique, produira un amortissement rapide : la tectonique cassante du socle profond se manifestera en surface par des mouvements plus souples.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) J. Sarrot-Reynauld, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 191.

(Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences, Montée Rabot, Grenoble, Isère.)

PALÉONTOLOGIE. — *Un nouveau mode de bourgeonnement chez les Madréporaires post-paléozoïques.* Note (*) de Mme **Louise Beauvais**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étude des Madréporaires jurassiques du Sahara tunisien, récoltés par M. G. Busson, a permis d'observer chez le genre nouveau *Bussonastræa* (1) un mode de bourgeonnement qui n'avait encore jamais été signalé chez les Madréporaires.

Bussonastræa nov. gen., représenté jusqu'à présent par une seule espèce, l'espèce-type : *B. tricalyx* nov. sp. (2), possède les caractères suivants : Polypier colonial, massif, cérioïde. Polypiérites polygonaux, très irréguliers et inégaux, à plateau calicinal infundibuliforme, peu profond; par places, les calices sont groupés par trois à l'intérieur d'un calice qui a pris un plus grand développement que les autres. La face inférieure du polypier est recouverte d'une holothèque qui laisse voir les côtes rayonnantes. Éléments radiaires : costo-septes compacts, non confluents, rarement anastomosés, disposés en symétrie radiaire et bilatérale à la fois, probablement d'ordre 3, répartis en six systèmes inégaux; bord distal orné de perles rondes subégales et subéquidistantes; faces latérales portant des granules alignés en files subverticales. Endothèque abondante, dissé-

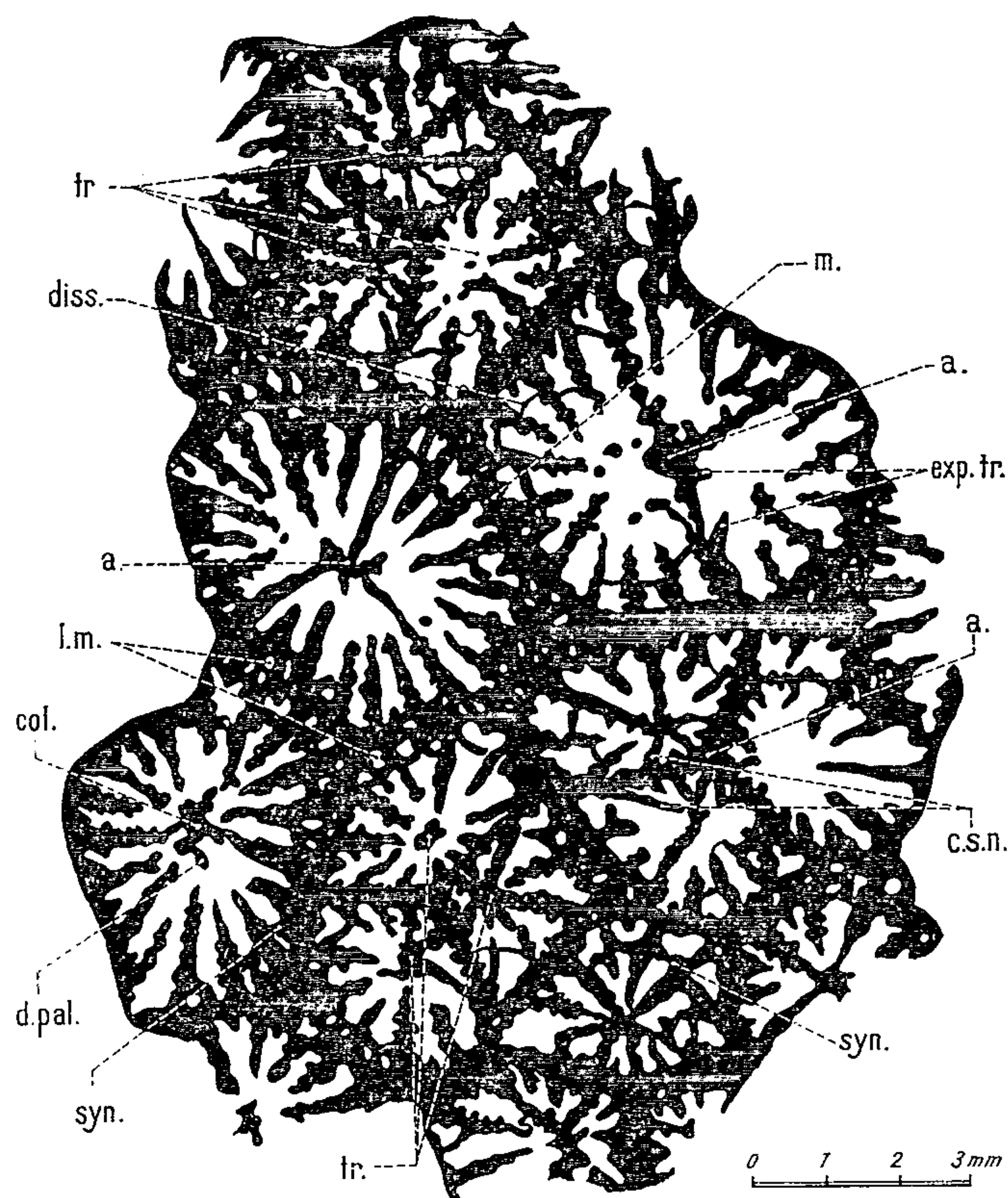


Fig. 1. — Section transversale de *Bussonastræa tricalyx nov. gen. nov. sp.*

piments minces, répartis dans tout l'espace des chambres interseptales. Quelques synapticules dans la région murale. Muraille tectiforme, septothécale, présentant des lacunes assez abondantes. Columelle styliforme à laquelle se soude parfois le bord interne des éléments radiaires des premiers ordres; ce dernier projette dans la cavité axiale des lobes paliformes, disposés en une seule couronne et pouvant se souder à la columelle. Structure histologique inobservable.

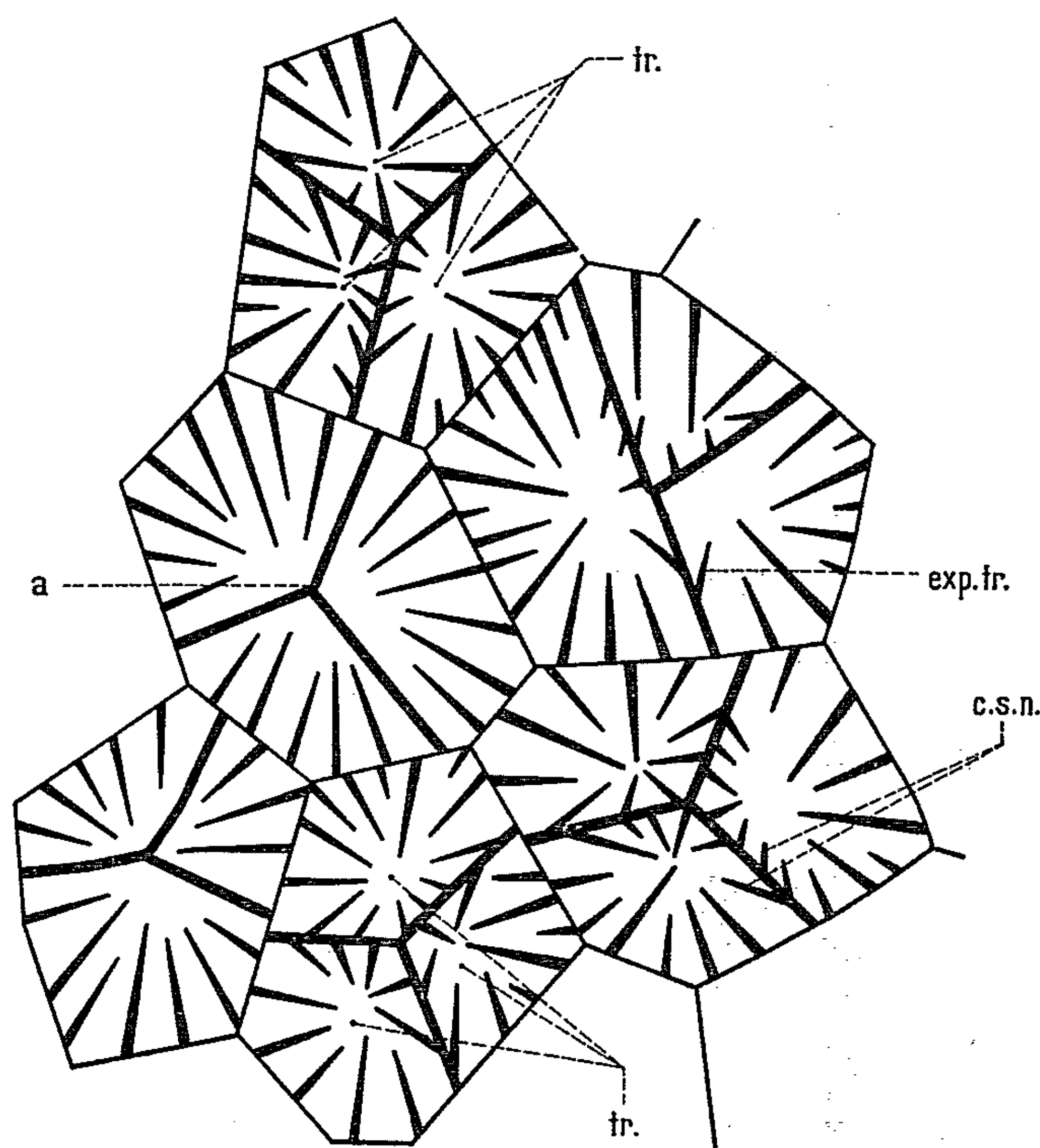


Fig. 2. — Dessin schématique de la figure 1.

Bourgeonnement. — La multiplication des polypiérites, observée grâce à l'examen d'une plaque mince, s'effectue de la façon suivante : (*fig.* 1, 2 et 3) Dans les calices en voie de bourgeonnement, trois septes qui sont proba-

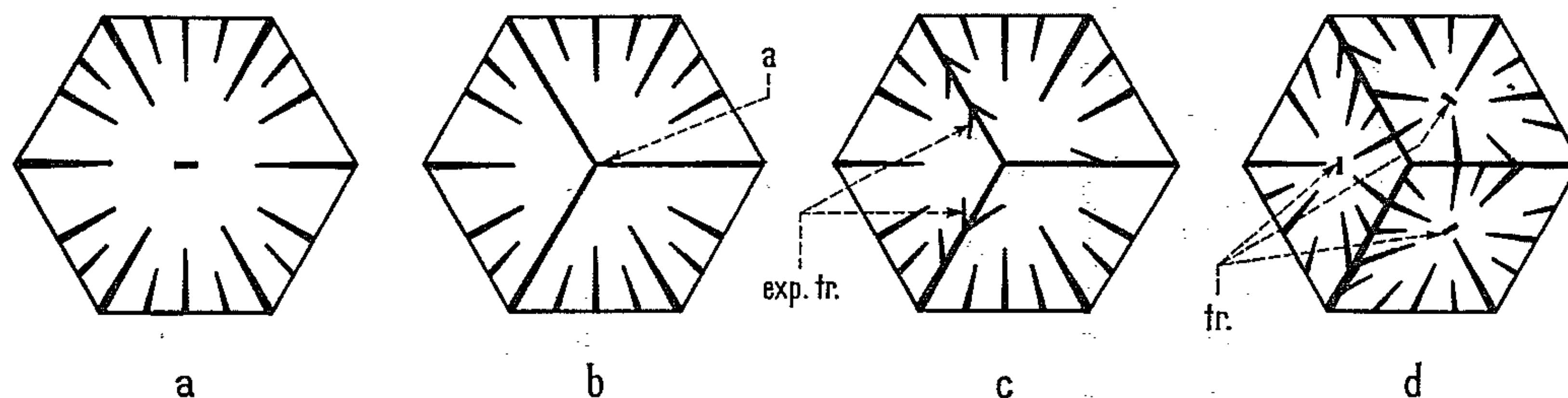


Fig. 3. — Schéma représentant le processus de bourgeonnement du genre *Bussonastræa*. m., muraille septothécale; l. m., lacunes murales; col., columelle; d. pal., dents paliformes; syn., synapticules; diss., dissépiments; a., anastomose des trois S_1; exp. tr., expansions trabéculaires; c. s. n., costo-septes nouvellement formés; tr., disposition en triades des nouveaux calices formés.

blement les S_1 s'allongent et se soudent à la columelle, délimitant ainsi trois secteurs dans lesquels vont se différencier des éléments radiaires (*fig.* 3 *b*). Sur les faces latérales des trois septes anastomosés, apparaissent de petites expansions poutrellaires (*fig.* 3 *c*) qui, en se développant, donneront les costo-septes des nouveaux calices formés (*fig.* 3 *d*). Les murailles qui délimitent les jeunes calices sont donc des éléments septaux.

A ce nouveau mode de bourgeonnement, nous donnerons le nom de *gemmation intracalicinale axiale par triades.* Ce processus de bourgeonnement semble être l'indice d'une symétrie radiaire d'ordre 3, symétrie extrêmement rare chez les polypiers; de plus la formation des nouveaux éléments radiaires par projection de poutrelles issues des éléments radiaires-parents ne peut être comparée qu'au mode de formation des septes du genre *Pruvostastræa* All. : dans ce genre l'accroissement de la colonie est déterminé par l'allongement de quelques septes sur les faces latérales desquels apparaît une série de septes parallèles, engendrant ainsi une nouvelle série calicinale.

Conclusion. — Ce nouveau mode de bourgeonnement apporte quelques données nouvelles dans le domaine encore mal exploré de l'accroissement et de la reproduction assexuée chez les Madréporaires.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) Allusion à la collection Busson auquel l'échantillon appartient.

(2) Pour rappeler le mode de bourgeonnement très particulier du genre. L'échantillon provient d'après M. G. Busson, du Jurassique supérieur de Bir Remtsa (Sud tunisien).

(*Laboratoire de Géologie de la Sorbonne,*
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

MICROPALÉONTOLOGIE. — *Sur la présence de Phéodaires fossiles dans le Tortonien des Subcarpathes roumaines.* Note (*) de M. **Paulian Dumitrică**, présentée par M. Jean Piveteau.

Les dépôts tortoniens des Subcarpathes roumaines contiennent, à côté d'une très riche association inédite de Radiolaires Spumellaires et Nassellaires, de rares coques de Phéodaires, groupe dont on ne connaissait aucune forme fossile sûre. Ces coques appartiennent à la famille des *Challengeridæ*, avec les genres *Lithogromia*, *Protocystis* et *Challengeranium*, ainsi qu'à une nouvelle famille, *Geticellidæ* fam. nov., représentée par le genre *Geticella* gen. nov.

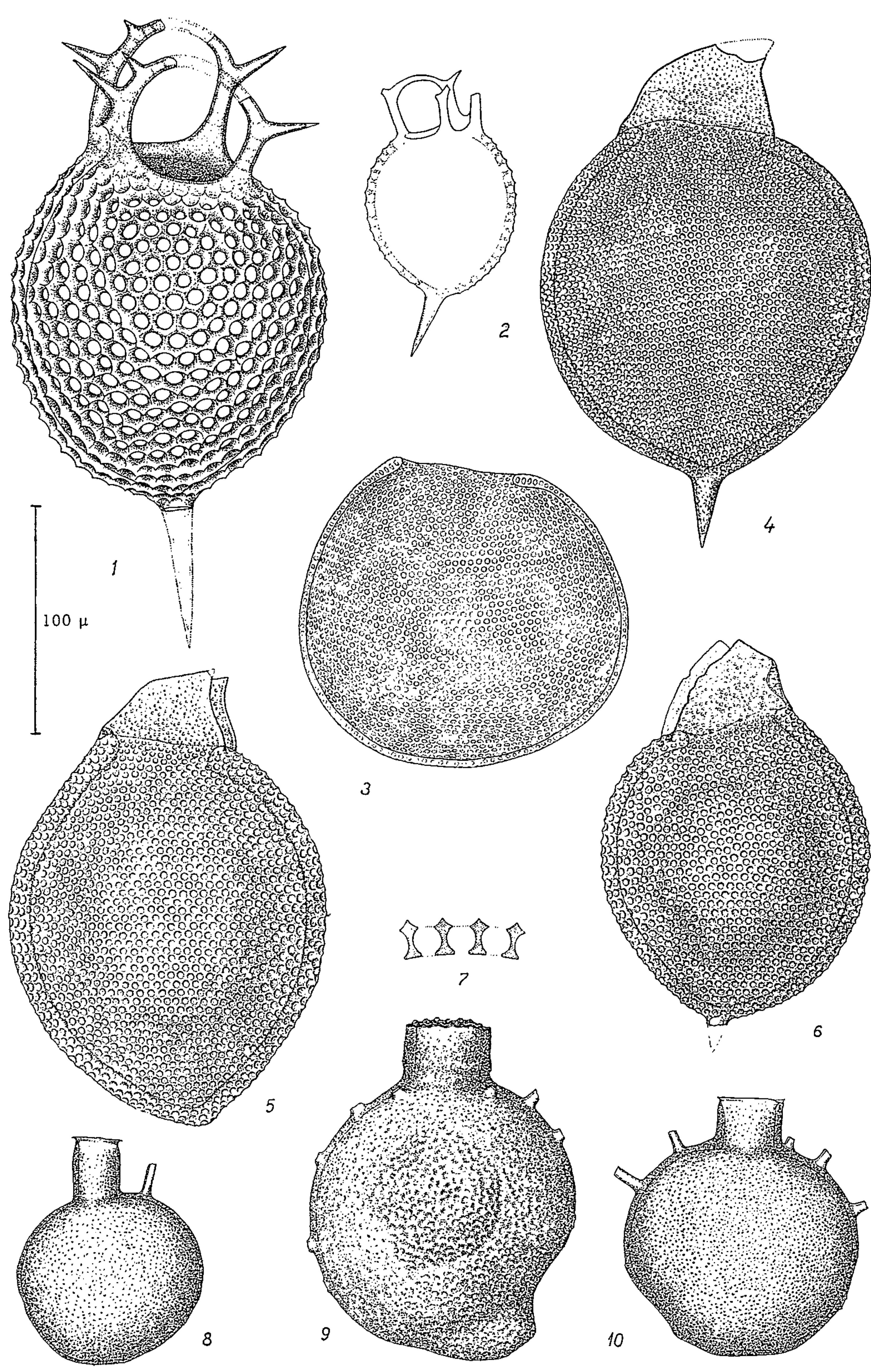
A l'exception des nouveaux et intéressants *Albaillellidea*, les Radiolaires fossiles décrits au cours de ces dernières années appartenaient tous aux deux ordres actuels de Radiolaires siliceux, *Spumellaria* et *Nassellaria*. Malgré quelques mentions, on ne disposait d'aucune indication sûre relativement à l'existence des restes fossiles de Phéodaires [([1]), p. 213], dont le squelette, partiellement silicifié, paraissait peu propre à la fossilisation.

L'horizon des schistes à Radiolaires (Tortonien supérieur) des Subcarpathes roumaines s'est montré très intéressant à cet égard car il nous a fourni les premiers restes fossiles de Phéodaires indubitables, fort bien conservés en opale ([2]). Cet horizon renferme, dans un intervalle d'environ 100 m d'épaisseur, une très riche association de Radiolaires (*Spumellaria* et *Nassellaria*), de Silicoflagellidés, Ébriédiens, Dinoflagellés, Coccolithophoridés, Diatomées, etc. Les Phéodaires, dont les vestiges peuvent être extraits seulement par voie chimique, ne se trouvent que dans un niveau peu épais (quelques centimètres à quelques décimètres) de marnes dures.

La faune de Phéodaires conservée dans l'horizon des schistes à Radiolaires est caractérisée par la nette prédominance des *Challengeridæ* qui comprennent les espèces suivantes : *Lithogromia reschetnjakæ* n. sp. (*fig.* 3) ([3]), *Protocystis tortonica* n. sp. (*fig.* 5) ([4]), *P. fossilis* n. sp. (*fig.* 4) ([5]), *P. deflandrei* Dumitr. (*fig.* 6) ([6]) et *Challengeranium torquatum* n. sp. (*fig.* 1 et 2) ([7]).

LÉGENDE DE LA FIGURE.

Fig. 1 à 7 : Radiolaires Phéodaires fossiles du Tortonien des Subcarpathes roumaines. — 1, 2, 7 : *Challengeranium torquatum* n. sp. ; 1, holotype; 7, coupe transversale de la paroi de la coque; 3, *Lithogromia reschetnjakae* n. sp., holotype; 4, *Protocystis* cf. *fossilis* n. sp.; 5, *Protocystis tortonica* n. sp.; 6, *Protocystis deflandrei* Dumitr. emend. — Fig. 8 à 10 : *Geticella compressa* n. g. n. sp.; 10, holotype; 8, 9, paratypes. — Fig. 1-5 et 7-10 : Horizon des schistes à Radiolaires, Tortonien supérieur, Păusesti-Otăsău, Dépression Gétique; *fig.* 6, même horizon, Fintesti, Subcarpathes de la Munténie. L'échelle est valable seulement pour les figures 2, 4 à 6, 8 à 10 (*fig.* 1, 3 : G × 676 env.; *fig.* 2, 4 à 6, 8 à 10 : G × 338 env.; *fig.* 7 : G × 1495 env.).


1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
100 μ

Associés aux espèces mentionnées, se trouvent aussi de très rares exemplaires d'un organisme appartenant à un nouveau type, complètement à part par rapport à ce qu'on connaît dans la faune actuelle de Phéodaires, type représenté pour le moment par une seule espèce : *Geticella compressa* n. g. n. sp. Nous estimons, en accord avec le Professeur G. Deflandre, que ce type paraît appartenir à une nouvelle famille, *Geticellidæ* n. fam., faisant partie, selon toute probabilité, du sous-ordre *Phæogromia* sensu lato.

Geticella compressa n. g. n. sp. (*fig.* 8-10) possède une coque siliceuse, discoïdale, à parois imperforées, dont la large ouverture orale se prolonge en un col cylindrique terminé par une collerette. Sur le bord sagittal, la coque est pourvue d'un nombre variable (0-9) d'épines canaliculées longues, disposées surtout sur la moitié orale. La surface extérieure du test paraît scabre, présentant de légères excavations plus ou moins visibles (*fig.* 9).

La coque des *Challengeridæ* tortoniens possède, de même que les formes actuelles, une claire structure diatoméenne (*fig.* 7). Mais ce qui intéresse en premier lieu, ce sont les prolongements péribuccaux. Chez toutes les espèces que j'ai attribuées au genre *Protocystis*, la bouche est entourée par un péristome bidenté, identique, par sa structure, au péristome des formes vivantes. Chez *P. deflandrei* les deux lamelles dentiformes sont unies dorsalement sur une portion dans laquelle est située une petite cavité palissadique, tandis que chez *P. tortonica* et chez *P. fossilis*, cette cavité n'existe pas et les deux lamelles, plutôt basses et larges, se séparent l'une de l'autre dans le voisinage immédiat de leur base. Par rapport à la coque proprement dite, le péristome est beaucoup plus fragile et se détache d'elle facilement. Dans de nombreux cas il peut même faire complètement défaut (chez *P. tortonica* et *P. fossilis*) sans laisser aucune trace sur la coque et ces formes ressemblent alors à de véritables *Lithogromia*. Dans une Note antérieure ([2]) j'ai donné une série de figures qui représentaient des degrés différents de conservation du péristome chez *P. fossilis* (non *P. deflandrei*, *fig.* 2), allant du type *Protocystis* jusqu'au type *Lithogromia*. C'est pourquoi je me pose maintenant la question suivante : l'absence complète du péristome ne pourrait-elle être aussi un caractère primaire, propre aux formes jeunes ?

Chez *Challengeranium torquatum* (*fig.* 1 et 2) le péristome est constitué par deux arcs péribuccaux, qui proviennent clairement de l'union de quatre épines péribuccales en deux paires et non de « la perforation sous la forme de fenêtres » d'un péristome lamellaire, ainsi qu'il résulte de la définition du genre, donnée par Haecker (1908) ([8]). La forme ancestrale de *Challengeranium* devait donc posséder quatre épines péribuccales libres, armées (ou non) d'épines secondaires, ce qui, morphologiquement, rappellerait certaines *Medusettidæ* (*Medusetta*, *Euphysetta*). Mais par ces

caractères le genre *Challengeranium* occuperait une place à part parmi les autres genres de la famille.

L'association si monotone de Phéodaires décrits plus haut paraît étrange. S'agirait-il d'un véritable horizon fossile de *Challengeridæ*, comparable à l'horizon actuel (Challengeridenschichten de Haecker) ? En n'excluant pas cette possibilité, il paraît toutefois plus probable que ces espèces, si bien conservées en opale, dénotent une propriété différentielle de fossilisation des Phéodaires, en fonction du degré de silicification du squelette.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) G. Deflandre, *Rev. Micropal.*, 2, 1960, p. 212-218, 1 planche.

(2) Le premier Phéodaire fossile indubitable a été décrit dans ma Note : *Asupra prezentei unor Radiolari din familia* Challengeridæ (*ord.* Phæodaria) *în Tortonianul din Subcarpati* [*Stud. şi Cerc. Geogr. Geof. Geol.*, Bucarest, 9 (1), 1964, p. 217-222, 16 figures].

(3) Coque à peu près sphérique, à parois minces, traversées par des pores fins. Ouverture buccale large. Diamètre de la coque, 66 μ. Holotype : *fig.* 3. Tortonien supérieur, Păusesti-Otăsău (dépression gétique). Dédiée à la spécialiste soviétique en Phéodaires, V. V. Reschetnjak.

(4) Coque lenticulaire-ovale, fortement comprimée latéralement, sans épine apicale. Péristome constitué par deux lamelles à peu près trapézoïdales, basses, séparées dorsalement l'une de l'autre dans le voisinage immédiat de la coque. La cavité palissadique est absente. Longueur, 155-166 μ; largeur, 130-155 μ. Holotype : *fig.* 5. Tortonien supérieur. Păusesti-Otăsău (dépression gétique).

(5) Coque et péristome semblables à ceux de *P. tortonica*. Une courte épine apicale. Les dimensions de la coque sont généralement un peu plus grandes par rapport à l'espèce précédente. Longueur, 160-200 μ; largeur, 150-173 μ. Holotype : *loc. cit. supra* (2), *fig.* 9. Tortonien supérieur, Fintesti (Subcarpathes de Munténie).

(6) *emend.* Coque lenticulaire-ovale, fortement comprimée latéralement, avec une petite épine apicale et un péristome bidenté court, pourvu dans la partie dorsale d'une petite cavité palissadique. Longueur, 95-110 μ; largeur, 107-125 μ, *fig.* 6. Holotype : *loc. cit. supra* (2), *fig.* 2 (non 3-11, 13-16 = *P. fossilis*). Tortonien supérieur, Fintesti (Subcarpathes de Munténie).

(7) Coque légèrement ovale, avec une épine apicale longue. Péristome composé de deux arcs latéraux, armés chacun de deux épines longues (l'une ventrale, l'autre dorsale) et fréquemment, d'une autre, de petite dimension, disposée en face de l'épine dorsale. Les surfaces entre les pores sont hautes et pointues. Longueur, 62-70 μ; largeur, 55-64 μ. Holotype : *fig.* 1. Tortonien supérieur, Păusesti-Otăsău (dépression gétique).

(8) *Tiefsee-Radiolarien* (*Wiss. Ergebn. d. Deutschen Tiefsee-Exped. a. d. Dampfer,* « *Valdivia* » 1898-1899. Jena, Bd. 14, Lief. 1, Spezieller Teil, p. 258 et 278).

(*Institut de Géologie*
de l'Académie de la République Populaire Roumaine, Bucarest,
et *Laboratoire de Micropaléontologie*
de l'École Pratique des Hautes Études, Paris.)

PALYNOLOGIE. — *L'analyse pollinique permet de rapporter au Pléistocène inférieur un dépôt littoral découvert à Lanmerin (Côtes-du-Nord).* Note (*) de M[lle] **Marie-Thérèse Kerfourn**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Un journal local a signalé en septembre 1964 la découverte en Lanmerin d'un banc d'Huitres fossiles lors du creusement d'un puits, au lieu-dit Le Pont-Roux dans la vallée du Guindy, à une douzaine de kilomètres en amont de Tréguier où cette rivière se jette dans le Jaudy.

Le puits traverse 1 m de sable très limoneux, 2 m d'un sédiment gris à grain fin très calcaire et atteint, vers 3 m de profondeur, un niveau très riche en coquilles d'Huîtres (*Ostrea* et *Gryphea*) au-delà duquel le creusement n'a pas été poursuivi.

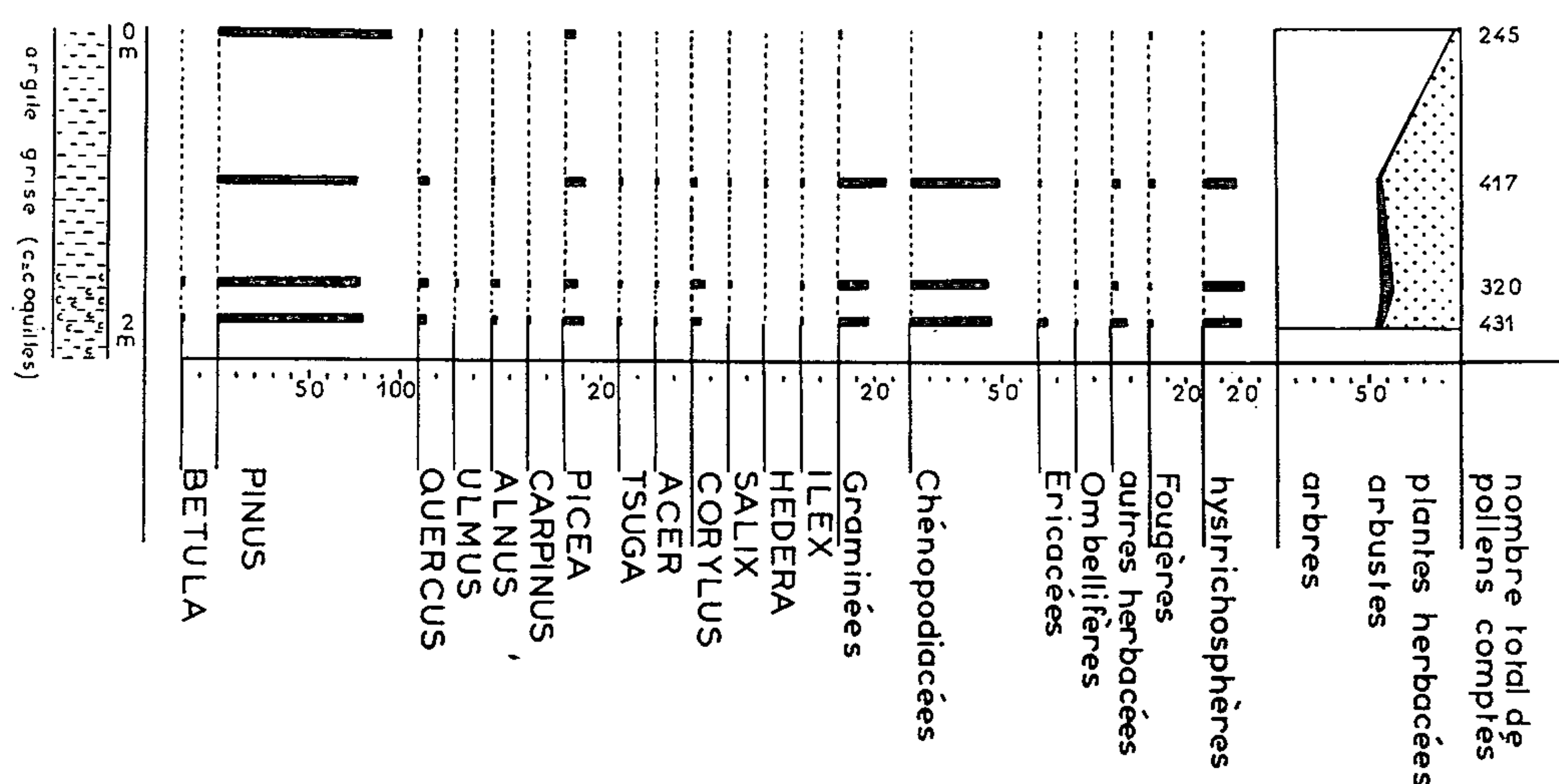
Le sédiment calcaire a l'aspect de la tangue; comme elle, il est constitué d'une phase détritique quartzeuse ayant la granulométrie d'un limon et d'une phase d'origine organique : menus débris de coquilles, coccolithes, Foraminifères, sclérites d'Ascidies et d'Holothuries, spicules de Spongiaires calcaires et siliceux et Diatomées ([1]).

Jusqu'à présent toutes les tangues décrites dans le massif armoricain ont été rapportées au Flandrien. L'altitude du gisement à Lanmerin (cote 24 m N. G. F.) sur la carte d'État-Major pour la vallée du Guindy, au voisinage du puits ne paraît guère compatible avec un âge flandrien. De même la présence des Gryphées va à l'encontre de cette hypothèse.

Quatre échantillons ont été prélevés dans le sédiment calcaire à différents niveaux afin d'étudier leur contenu pollinique. Les pollens sont assez nombreux dans les quatre échantillons; il a toujours été possible de compter plus de 225 pollens d'arbre (*fig.*). Les assemblages polliniques des trois échantillons inférieurs sont semblables : abondance du Pin (*Pinus*) et faibles pourcentages de Chêne (*Quercus*), d'Aulne (*Alnus*), d'Épicéa (*Picea*), de *Tsuga*, etc. Il existe quelques Ericacées : *Erica*, *Empetrum*. Les Chénopodiacées et les « hystrichosphères » sont abondantes. Le terme d' « hystrichosphères » est employé dans un sens très large pour désigner des microfossiles caractérisés par une coque de nature organique munie d'appendices plus ou moins nombreux et de forme variable; leur étude détaillée sera reprise ultérieurement. L'échantillon supérieur renferme surtout des pollens anémophiles : Pin et quelques Épicéa; les plantes herbacées sont rares, les Chénopodiacées et les « hystrichosphères » manquent. La disparition simultanée des Chénopodiacées et des « hystrichosphères » au sommet du dépôt marque la fin des influences marines.

Un nombre aussi restreint d'analyses rend l'interprétation stratigraphique difficile. La présence de pollens de *Tsuga*, bien qu'avec de faibles pourcentages, conduit à situer le dépôt antérieurement au Cromérien. L'hypothèse d'un remaniement possible des pollens de *Tsuga* semble peu probable, car on ne rencontre pas d'autres formes à affinité tertiaire.

Une association pollinique identique à celle de Lanmerin n'a jusqu'à présent été reconnue dans le Pléistocène inférieur, ni dans le Massif Central, ni en Angleterre. Dans le Massif Central, les périodes tempérées sont caractérisées par une flore thermophile avec de nombreuses Juglandacées : *Carya*, *Pterocarya* (Joursac, Lac Chambon, Senèze) [(2), (3), (4)], les périodes plus froides par la dominance du Pin et des plantes herbacées : Graminées, *Artemisia* (Senèze) (4). En Angleterre, dans des conditions géographiques probablement assez semblables à celles du gisement des Côtes-du-Nord,



Lanmerin (Côtes-du-Nord).

pendant les phases tempérées : Ludhamien (Tiglien) et Antien (Waalien) les arbres thermophiles sont mieux représentés, tandis qu'au cours du Thurnien (Eburonien) et du Baventien (Ménapien), plus froids, les Éricacées sont plus fréquentes [(5), (6)].

L'abondance des pollens de Pin et les faibles pourcentages de pollens de *Quercus*, *Alnus*, *Carpinus*, montrent que le sédiment de Lanmerin s'est déposé vers la limite entre une période tempérée et une période froide.

D'après les renseignements écrits de MM. Godwin et West, il est possible que le dépôt se situe au passage du Ludhamien au Thurnien.

Les témoins de la végétation conservés dans le dépôt littoral de Lanmerin montrent que la mer a atteint la région nord de la Bretagne dès le début du Quaternaire, bien avant la transgression tyrrhénienne qui était considérée jusqu'à présent comme la plus ancienne avancée marine post-pliocène.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) S. Durand et A. Pelhate, *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, n° 6, 1961, p. 167.

(2) S. Durand et R. Rey, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2692.

(3) H. Elhai et A. Rudel, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2093.

(4) H. Elhai et P. Grangeon, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 5, n° 4, 1963, p. 483-488.

(5) R. G. West, *Proc. Roy. Soc.*, B, 155, 1961, p. 437.

(6) B. M. Funnell et R. G. West, *Quart. J. Geol. Soc.*, 118, n° 470, 1962, p. 125.

(*Institut de Géologie de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

PALYNOLOGIE.. — *Flore pollinique des argiles ligniteuses du Pont de Chocol, vallée des roches Tuilière et Sanadoire (Puy-de-Dôme).* Note (*) de MM. **Henri Elhai** et **Aimé Rudel**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Stratigraphie et description du gisement. — Le gisement du Pont de Chocol est situé sur la rive gauche d'une petite rivière dans la vallée qui s'étend des roches Tuilière et Sanadoire, à Rochefort-Montagne, en amont du gisement de la Gratade, précédemment décrit ([1]). Les couches d'argiles ligniteuses affleurent dans le lit de la rivière et, un peu au-dessus de celui-ci, la végétation et les éboulis empêchent de donner une coupe complète de ces formations sédimentaires.

Nous avons observé de bas en haut :

1. Un tuf volcanique grisâtre dont le substratum n'est pas visible.
2. Des argiles noires à l'état humide, visibles sur une hauteur de 50 cm et renfermant quelques empreintes végétales. Le microscope indique la présence de spicules de spongilles, de diatomées et de chrysomonadines.
3. Les argiles s'interrompent, des cinérites et cendres blanches leur succèdent sur une épaisseur d'environ 50 cm.
4. Un nouvel épisode argileux fait suite aux cinérites, les argiles sombres à débris végétaux forment une couche d'une vingtaine de centimètres.
5. Un épisode volcanique dépose 30 à 40 cm de cendres claires.
6. Les argiles à végétaux les recouvrent sur une hauteur difficile à évaluer, les éboulis interrompant l'affleurement.
7. Nous retrouvons ensuite au-dessus du gisement, dans le chemin qui va du Pont de Chocol à la Gratade, les tufs ponceux rhyolitiques.

Analyse pollinique. — Quatre échantillons ont été examinés au point de vue pollinique. Les échantillons de 1 à 4, à partir du plus profond sont échelonnés sur 0,50 m pour les trois premiers, à 0,50 m au-dessus pour le n° 4. Les résultats de l'analyse sont consignés dans le tableau I; tous les nombres cités sont des pourcentages par rapport au nombre total des arbres (y compris le Noisetier très peu représenté). On a figuré également le nombre total des arbres comptés, le nombre total des herbacées ainsi que le rapport entre les arbres et le total général des pollens et des spores, afin d'indiquer la densité du couvert arboré.

Plusieurs traits apparaissent qui peuvent permettre de formuler une hypothèse sur l'âge des sédiments :

1° Les arbres dominent nettement, puisque le pourcentage des arbres par rapport au nombre total de pollens et de spores dépasse toujours 80;

2° Les spectres sporopolliniques indiquent la présence d'une forêt dense, mixte avec feuillus et Conifères; plusieurs groupes de genres arborescents renseignent sur la date du sédiment en relation avec leur comportement habituel en Europe occidentale :

— quelques éléments répandus dans le Pliocène européen disparaissent presque au-delà de la limite plio-pleistocène : le *Sequoia* (ou le *Taxodium*,

TABLEAU I.

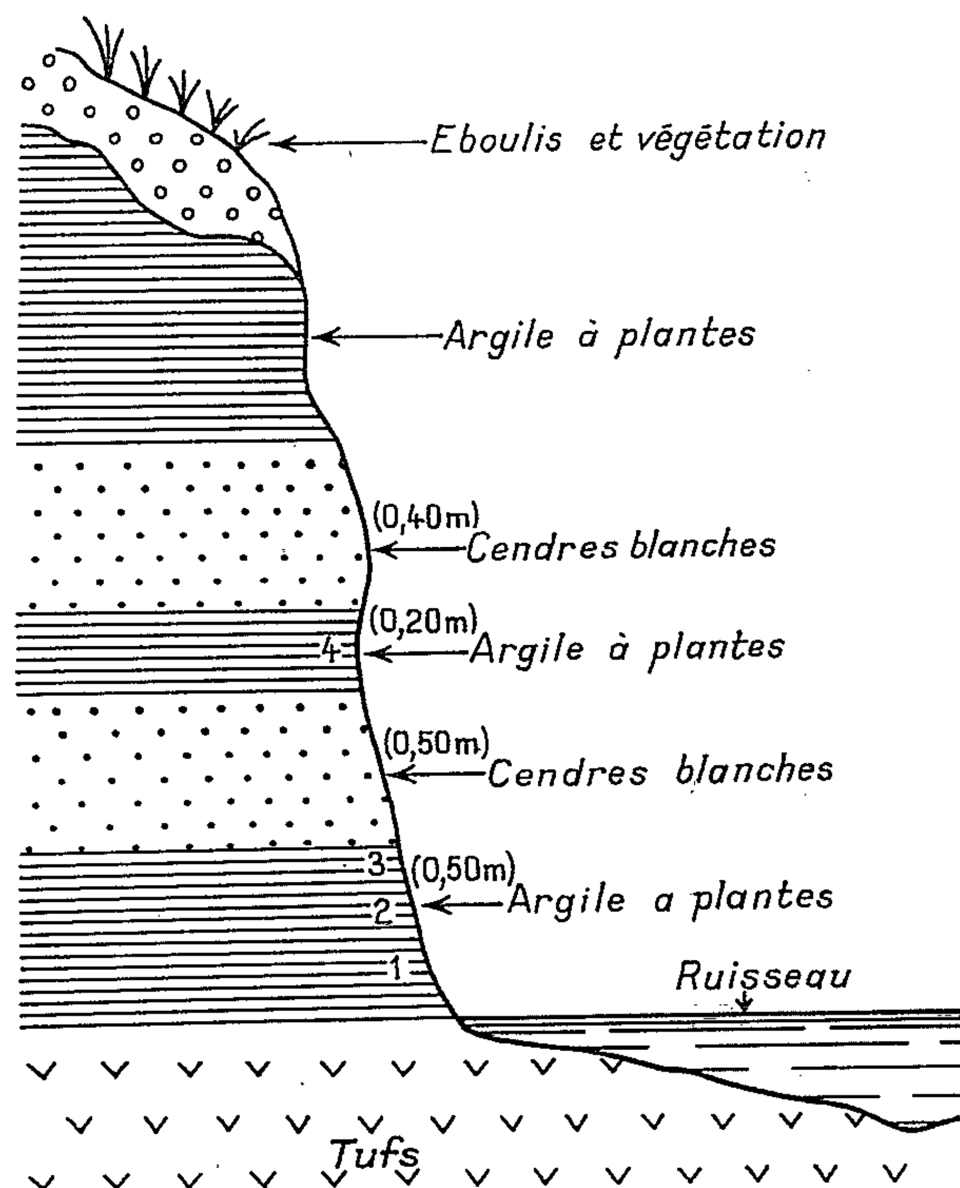
Analyse pollinique.

	1.	2.	3.	4.
Arbres.				
Sequoia ou *Taxodium*	1,7	0,2	0,4	0,5
Sciadopitys	0,2	–	0,4	–
cf. *Nyssa*	–	0,2	–	–
Cupressaceæ	1,7	5,5	1,9	6,7
Carya	11,4	3	8,2	9,6
Carya de petite taille	0,5	0,7	0,1	–
Pterocarya	1,4	–	–	–
Juglandaceæ	0,2	0,5	–	2,1
Tsuga	2,1	0,2	0,1	1
Pinus type *Haploxylon*	2,4	19,6	13,4	5,9
Pinus type *silvestris*	24,6	26,3	39,5	14,9
Picea	9,3	1	6,6	9,3
Abies	0,2	–	0,2	4
cf. *Larix*	–	–	–	2,6
Alnus	0,2	0,2	0,2	0,5
Betula	3,5	2,8	1,7	3
Ulmus ou *Zelkova*	10	8,2	5,8	14,4
Quercus sp. ou cf. *Quercus*	3,3	19,3	8,6	2,4
Quercus ilex	0,2	0,2	–	–
Tilia	2,4	–	–	–
Carpinus	6,2	7,3	7,6	3
Fagus	16,6	4,2	3,6	16,8
Fraxinus	1	–	0,1	0,2
cf. *Acer*	–	0,2	0,2	0,2
cf. *Castanea*	0,5	–	0,1	0,2
Corylus	1	1	–	–
Total des arbres	425	428	694	376
Arbustes et herbacées.				
Buxus	–	–	0,1	–
Gramineæ	2,6	3	0,9	–
Ericaceæ	1,7	6,1	4,6	3,7
Cyperaceæ	0,7	0,5	–	0,2
Plantes aquatiques (1)	2	0,2	0,2	0,8
Filicales	1,4	–	–	0,5
Divers (2)	0,7	0,5	0,7	1
Isoetes	0,4	1,9	2,3	–
Indéterminés (herbacées pour la quasi-totalité)	12,5	8,7	6,1	5,8
Total herbacées (NAP) + Varia.	93	93	103	48
AP/NAP (%)	82	82	87	88

(1) *Sparganium*, *Potamogeton*, *Nymphea*, *Nuphar*.
(2) *Myricaceæ*, *Rubiaceæ*, *Umbelliferæ*, *Rosaceæ*, *Chenopodiaceæ*.

13 pollens en tout), le *Sciadopitys*, les deux *Nyssa* sont douteux; manifestement, on a franchi la limite Pliocène-Pleistocène (Elhai, 1964);

— quelques éléments sont caractéristiques du Villafranchien : les *Cupressacées*, les *Juglandacées* (avec *Carya*, *Juglans*, *Pterocarya*); ces Juglandacées varient suivant les niveaux entre 4 et 13 % du total des arbres; le nombre de pollens d'arbres comptés (de 376 à 694) rend les pourcentages en question significatifs; il faut ajouter dans ce même groupe *Tsuga* en faible pourcentage (15 pollens en tout) et des Pins du groupe *Haploxylon*;



Gisement du Pont de Chocol.

— le troisième groupe est constitué par les feuillus avec des genres identiques aux genres actuels et, peut-être, avec les mêmes espèces : *Quercus* (dont *Q. ilex*), *Ulmus* (ou *Zelkova*), *Tilia*, *Carpinus* et *Fagus*; ce groupe forme, suivant les niveaux, entre 26 et 40 % du total; on notera les pourcentages relativement élevés du Charme et du Hêtre; l'Aulne est insignifiant.

Cet ensemble n'est pas différent, pour l'essentiel, de celui qui a été obtenu pour les gisements du lac Chambon [(2), (3)] et du Pont de Cladel (4). Un épisode tempéré du Villafranchien [(5), (6)] pourrait convenir.

Conclusions. — Les observations géologiques précédentes et la flore pollinique du Pont de Chocol confirment l'âge villafranchien des cinérites

et argiles fossilifères associés au volcanisme montdorien. Age que laissaient présager, dès 1946, les premières analyses polliniques de Firtion dans une lignite du lac Chambon (7). Cette activité volcanique n'était pas isolée dans le Massif Central français, les récents travaux de S. Durand et R. Rey [(8), (9)] attribuent également au Villafranchien une grande partie des éruptions du Massif cantalien.

Les affleurements fossilifères du Pont de Chocol, de la Gratade et du Pont de Cladel permettent, d'autre part, d'envisager sous les formations volcaniques de la région de Rochefort-Montagne l'existence d'une dépression remblayée par des cinérites, des argiles ligniteuses et des argiles à diatomées.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) P. Grangeon et A. Rudel, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2617.

(2) P. Grangeon et A. Rudel, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2594.

(3) H. Elhai et A. Rudel, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2093.

(4) H. Elhai, P. Grangeon et A. Rudel, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4700.

(5) G. Depape, F. Fiorschutz et Y. Guillien, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 4, 1954, p. 193.

(6) H. Elhai, *Les paysages végétaux au Quaternaire en Europe occidentale*, C. D. U., 1964, 121 pages, figures, planches.

(7) F. Firtion, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 16, 1946, fasc. 7-8-9.

(8) S. Durand et R. Rey, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2692.

(9) S. Durand et R. Rey, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1978.

(10, *rue Lavoisier, Paris*, 8e
et 15, *rue Gerbert, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme*.)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Les variations transitoires de l'intensité du champ magnétique terrestre sur le territoire de la France continentale.* Note (*) de MM. **Maxime Fontaine, Eugène Le Borgne, Jean Le Mouël et Jean-Claude Rossignol**, présentée par M. Jean Coulomb.

On compare l'amplitude des variations transitoires du champ total, enregistrées en différentes stations réparties sur le territoire français, à celle des variations enregistrées simultanément à Chambon-la-Forêt. Le comportement des stations vis-à-vis des variations d'agitation permet de diviser la France en trois zones bien différenciées : une zone, centrée sur le bassin de la Seine, où l'amplitude est généralement plus petite qu'à Chambon sépare deux zones, l'une au Sud, l'autre au Nord-Est, où l'amplitude est généralement plus grande qu'à Chambon.

Le Centre National de la Recherche Scientifique a décidé d'effectuer un levé magnétique au-dessus de la France continentale et du plateau côtier au moyen d'un magnétomètre aéroporté. La réalisation de ce levé, exécuté par la Compagnie générale de Géophysique sous le contrôle de l'Institut de Physique du Globe de Paris, est actuellement en voie d'achèvement.

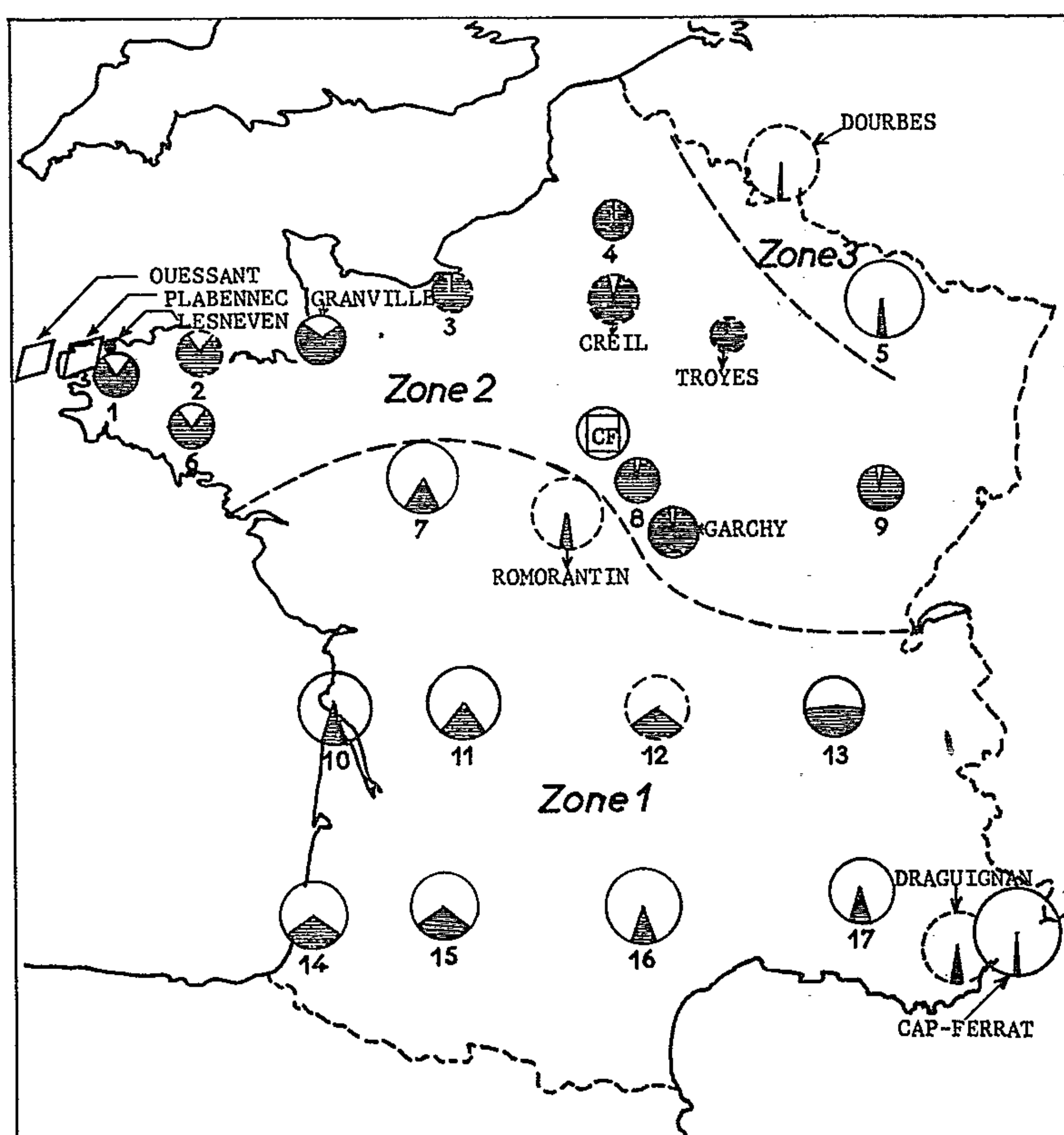
De l'intensité, F, du champ mesurée par le magnétomètre aéroporté on doit soustraire les variations transitoires qui sont enregistrées simultanément dans une station terrestre placée au centre de la zone survolée; du fait de la précision souhaitée, 1 γ en valeur absolue ($1\ \gamma = 10^{-5}$ Oe), cette réduction des observations prend une importance accrue. Des études préliminaires effectuées par l'Institut de Physique du Globe et la Compagnie générale de Géophysique ont conduit à diviser la surface à couvrir en mailles carrées d'environ 200 km de côté, soit 17 panneaux. Pendant la durée des opérations relatives à chaque panneau, une station terrestre, placée au centre du panneau pour le continent, à quelques kilomètres de la mer pour le plateau côtier, a enregistré d'une façon continue les variations de F. Le dispositif terrestre est identique au dispositif aéroporté : magnétomètre à pompage optique (vapeur de césium) construit par la Compagnie C. S. F. D'autre part, les variations de F sont enregistrées, en permanence, à l'Observatoire de Chambon-la-Forêt par un magnétomètre à polarisation dynamique de protons, construit par la Société Sud-Aviation. Pour tous ces dispositifs, on a adopté, en enregistrement analogique, la même vitesse de déroulement, 76 mm/h, et la même sensibilité, 2 mm/γ.

Nous avons comparé les enregistrements obtenus dans chaque station aux enregistrements de Chambon et nous avons relevé les variations assez bien définies pour permettre une appréciation de la durée et de l'ampli-

tude. Ces phénomènes comprennent, d'une part, la variation diurne, d'autre part, des variations d'agitation dont la durée est comprise entre quelques minutes et 2 h environ.

Les données fournies par les stations qui ont été retenues pour la réduction des mesures aéromagnétiques, stations numérotées de 1 à 17 sur notre carte, ont été complétées par celles que nous avions obtenues au cours de l'étude préliminaire ou qui nous ont été communiquées par l'Observatoire de Dourbes (Belgique), d'une part, par MM. Schlich, Patriat et Ronfard, d'autre part.

Les résultats ci-dessous portent sur des périodes de comparaison dont la durée varie, suivant la station considérée, entre une semaine et un mois environ.



Variation diurne. — Le rapport A_s (amplitude à la station)/A_c (amplitude à Chambon) est variable d'un jour à l'autre pour une station donnée. Compte tenu du nombre limité des jours comparés, nous observons que A_s/A_c est, en moyenne, voisin de 1, sauf pour les stations situées à l'Ouest de la Bretagne où l'amplitude de la variation diurne est, en règle générale, nettement plus grande qu'à Chambon.

Variations d'agitation. — Une différenciation plus nette, en fonction de la situation géographique, se manifeste dans le comportement des stations lorsqu'on considère les variations d'agitation.

Pour chaque station, nous avons reporté sur un graphique le rapport A_s/A_c en fonction de la durée T de la variation soumise à la comparaison, comme nous l'avions déjà fait pour quelques stations de Corse [1]. La répartition des points sur ces graphiques est traduite sur la carte de la manière suivante : chaque station est représentée par un cercle dont le rayon est proportionnel à la valeur moyenne du rapport A_s/A_c; l'angle du secteur hachuré est proportionnel au pourcentage des phénomènes dont l'amplitude est plus petite à la station qu'à Chambon. Lorsque, dans une station, la statistique porte sur un nombre de phénomènes supérieur à 40, le contour du cercle est tracé en continu; il est tracé en discontinu quand le nombre des phénomènes comparés est compris entre 10 et 40.

Dans cette représentation, trois zones bien distinctes apparaissent sur la carte :

Zone 1, au Sud; A_s/A_c y est généralement supérieur à 1;

Zone 2, au Nord; A_s/A_c y est généralement inférieur à 1;

Zone 3, au Nord-Est; A_s/A_c y est généralement supérieur à 1.

La comparaison des graphiques $A_s/A_c = f(T)$ permet, en outre, d'étudier l'homogénéité des résultats à l'intérieur de chaque zone.

Zone 1. — Les rapports $A_s/A_c < 1$ concernent, le plus souvent, des phénomènes de courte durée, $T < 10$ mn, mais on ne peut pas mettre en évidence une loi de variation de A_s/A_c en fonction de T, sauf à la station du cap Ferrat où les points se disposent suivant une courbe d'allure hyperbolique, A_s/A_c diminuant depuis des valeurs de l'ordre de 3 quand $T \simeq 5$ mn pour tendre vers des valeurs voisines de 1 lorsque T atteint des valeurs de l'ordre de l'heure.

Zone 2. — Dans les stations de cette zone, mises à part les stations de la Bretagne, la courbe $A_s/A_c = f(T)$ présente une allure hyperbolique, le rapport passant de 0,5 pour $T \simeq 5$ mn à 1 pour $T \simeq 1$ h.

Quand on s'éloigne vers l'Ouest de la Bretagne, la répartition des points sur les graphiques devient d'autant plus désordonnée que la station est plus occidentale. Sur les figures relatives aux stations 6, 2, 1, Lesneven, on voit encore apparaître l'allure générale de la courbe $A_s/A_c \simeq f(T)$ caractéristique des stations de la zone 2, malgré une augmentation de la dispersion. A Plabennec et à Ouessant la dispersion devient telle que le rapport A_s/A_c peut prendre toutes les valeurs, aussi bien positives que négatives, lorsque $T < 1$ h. L'un de nous a montré que, pour ces deux stations, la valeur du rapport A_s/A_c dépend étroitement de la direction horizontale du vecteur perturbation, telle qu'on peut la déterminer à l'Observatoire de Chambon-la-Forêt [2].

Zone 3. — En France, cette zone est représentée seulement par la station 5, mais les données de cette station sont confirmées par celles de l'Observatoire de Dourbes. Le graphique relatif à la station 5 s'appa-

rente à celui qui a été établi pour la station du cap Ferrat : quand $T \simeq 5$ mn, $A_s/A_c \simeq 2$; quand $T \simeq 1$ h, $A_s/A_c \simeq 1,2$.

Dans les Observatoires de Dourbes et de Chambon, les variations ΔH de la composante horizontale sont prépondérantes dans les variations d'agitation de F et, pour Dourbes, la courbe $A_s/A_c = f(T)$ reproduit assez fidèlement la courbe ΔH (Dourbes) $/\Delta H$ (Chambon) $= f(T)$.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) M. Fontaine, E. Le Borgne, J. Le Mouël et Cl. Plessard, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1586.

(2) M. Fontaine, *Diplôme d'Études supérieures*, Faculté des Sciences de Paris, 1964.

(*Institut de Physique du Globe de Paris.*)

MYCOLOGIE. — *Relation entre vitesse de croissance et ramification du mycélium jeune de quelques champignons.* Note (*) de M. **Jean-Paul Larpent**, présentée par M. Roger Heim.

Dans le mycélium jeune du *Rhizoctonia solani* et du *Neurospora crassa*, aux très faibles vitesses de croissance, une dominance apicale faible entraîne un fort pouvoir de ramification. Lorsque la vitesse augmente, la dominance augmente également. Enfin aux très fortes vitesses d'allongement, la dominance apicale diminue à nouveau et peut devenir nulle.

L'allongement des hyphes et la ramification des filaments mycéliens concourent au développement des thalles de champignons. L'âge des colonies mères, la composition du milieu de culture, modifient le pouvoir de croissance et de ramification : il est facile d'agir préférentiellement ou exclusivement sur l'une ou l'autre de ces deux composantes [(1), (2), (3)]. Il devient possible d'étudier en détail les relations existant entre l'intensité de la dominance apicale de l'axe principal et sa vitesse de croissance. Rappelons que cette préséance de l'axe peut être évaluée *quantitativement par le pourcentage de rameaux qui cessent très tôt de s'allonger* (4). Chez certaines espèces au moins, *l'initiation* des ébauches est au contraire indépendante de l'influence apicale.

1. *Étude du* Rhizoctonia solani *Kühn.* — 1° Cultivés sur milieu au malt à 10 g/l les axes s'allongent de 200 à 700 μ/h suivant l'origine de l'inoculum. En général, la vitesse de croissance est d'autant plus élevée que l'inoculum provient d'une colonie plus jeune.

a. La dominance apicale évaluée par le pourcentage de ramifications inhibées diminue proportionnellement à l'augmentation de la vitesse de croissance si celle-ci est comprise entre 400 et 700 μ/h (*fig.* 1, A).

b. Entre 200 et 400 μ/h (*fig.* 1, B) le sommet principal se développe bien, mais ne porte aucune ramification en croissance. La dominance apicale est devenue parfaite. Il s'agit bien d'une inhibition active puisqu'une décapitation de l'apex amène une reprise de croissance des organes inhibés (4).

2° L'emploi d'un chélateur d'ions métalliques, la 8-hydroxyquinoléine, permet d'imposer au champignon un développement plus lent.

a. Aux vitesses très inférieures à 200 μ/h, le pourcentage de ramifications en développement est plus élevé que précédemment, et passe par un maximum pour 150 μ/h (*fig.* 1, D). La dominance apicale a donc diminué.

b. Pour les vitesses comprises entre 150 et 200 μ/h, les axes latéraux se développent moins bien et la dominance apicale augmente (*fig.* 1, C).

2. *Étude du* Neurospora crassa *Shear et Dodge. Mutant méthionine* (—) n° 10.780. — Des concentrations variées en méthionine (1-10 mg/l), l'utilisation d'inhibiteurs analogues structuraux de cet acide aminé (éthionine sulfoxide, méthionine sulfone) et l'emploi de métabolites assimilables

par le champignon (méthionine sulfoxide, chlorure de méthyl-sulfonium et iodure de méthyl-sulfonium) ont permis d'obtenir des vitesses de croissance variant de 0 à 2 000 µ/h. Les résultats obtenus sont résumés dans la figure 2.

1° De 0 à 100 µ/h, aux très faibles vitesses de croissance, les filaments mycéliens portent de nombreuses ramifications qui s'allongent aussi rapidement qu'eux. La dominance apicale est faible (*fig.* 2, D).

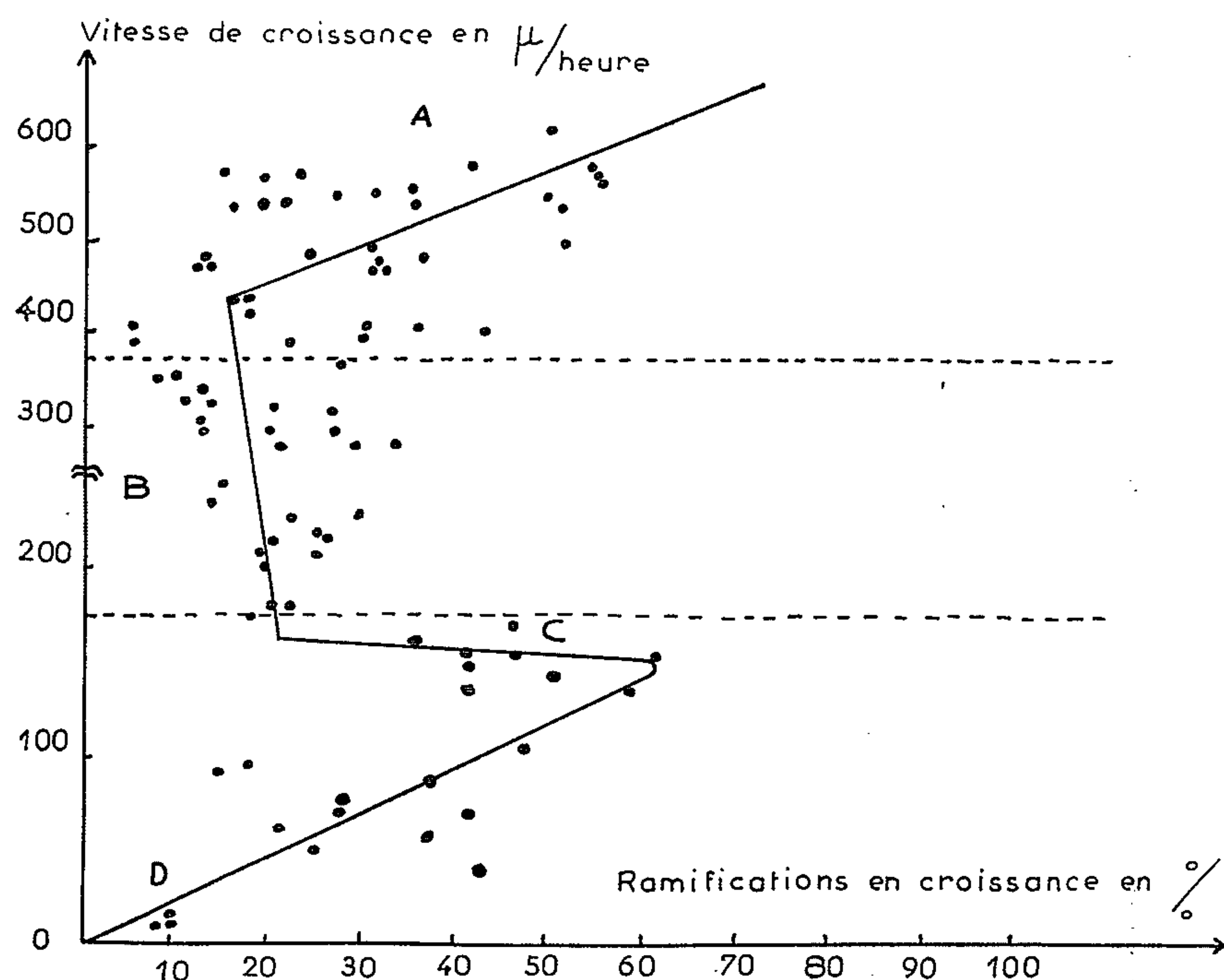


Fig. 1. — Évolution de la dominance apicale en fonction de la vitesse de croissance chez *Rhizoctonia solani* Kühn.

2° De 100 à 300 µ/h, la préséance de l'axe s'installe et le pourcentage de ramifications en croissance diminue très vite (*fig.* 2, C).

3° De 300 à 1000 µ/h, la vitesse de croissance augmente et les ébauches latérales se développent de plus en plus. La dominance apicale diminue progressivement (*fig.* 2, B).

4° Enfin si la vitesse d'allongement est encore stimulée, le pourcentage de rameaux en croissance augmente et se stabilise (80-100 %). La dominance apicale est à peu près nulle, (*fig.* 2, A).

3. *Conclusions.* — L'ensemble de ces résultats conduit aux conclusions suivantes :

1° Les vitesses de croissance élevées vont toujours de pair avec un développement accéléré des ramifications.

2° Les vitesses de croissance moyennes révèlent le plus souvent une forte dominance apicale exercée par les axes sur les rameaux qu'ils portent.

La seule différence entre les mycéliums des deux espèces réside dans le fait que *Neurospora crassa* ne présente pas une gamme étendue de vitesses où la dominance apicale est très forte.

3° Aux vitesses de croissance très faibles, les corrélations sont particulièrement intéressantes à considérer. Lorsque l'apex s'allonge lentement, les ébauches latérales se développent en grand nombre. On peut supposer

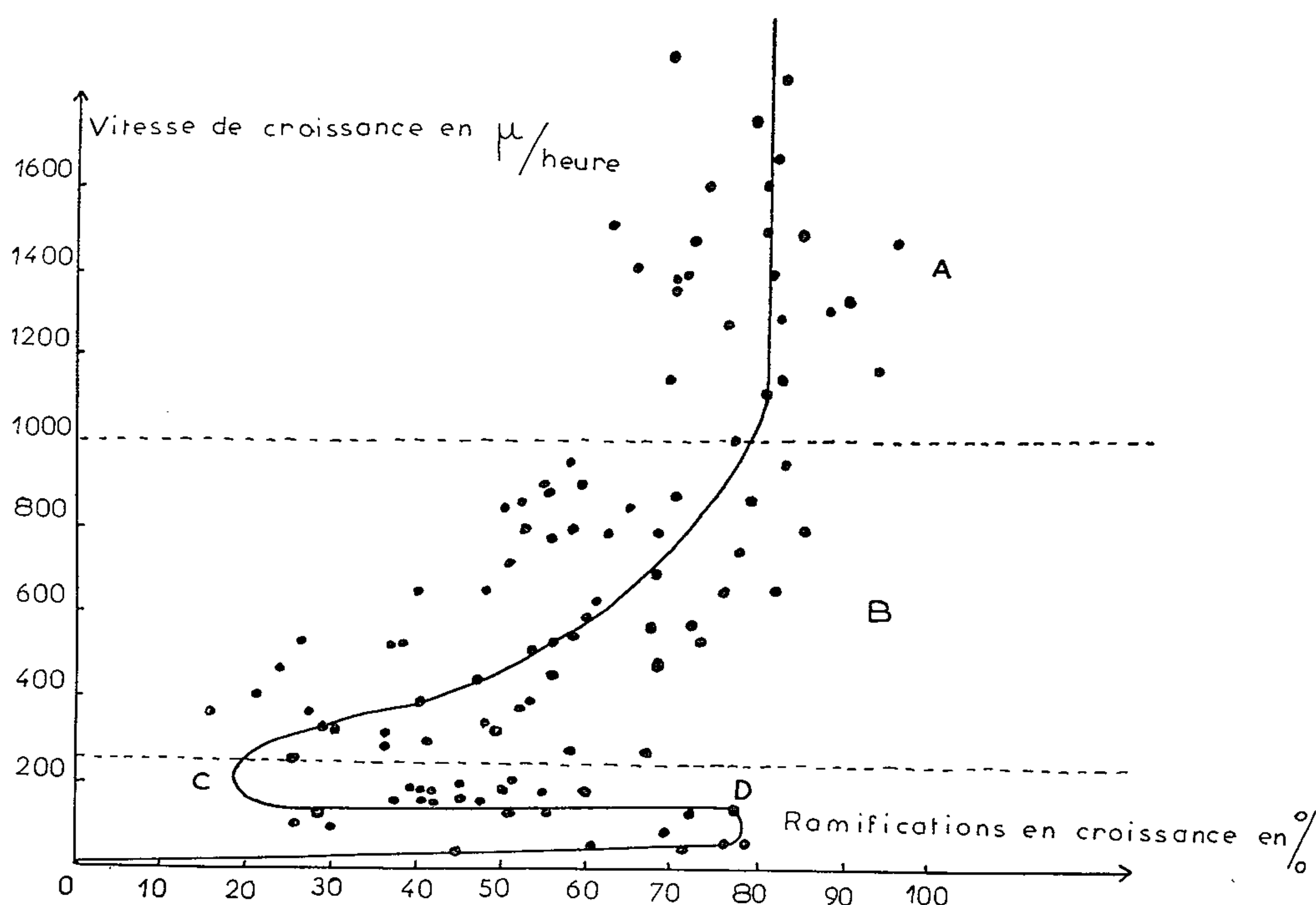


Fig. 2. — Évolution de la dominance apicale en fonction de la vitesse de croissance chez *Neurospora crassa* Shear et Dodge mutant méthionine (—) n° 10.780.

que le sommet principal n'est plus un centre d'appel assez fort pour détourner des métabolites qui restent alors utilisables par les ramifications latérales. En effet, il est prouvé que l'apex est un centre important de détournement des éléments trophiques (5).

Le comportement des champignons est dans une large mesure comparable à celui des plantes supérieures (rameaux anticipés). Chez celles-ci cependant, une faible dominance apicale liée à des vitesses de croissance lentes, est beaucoup plus difficile à démontrer.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) A. A. Bitancourt, V. Rossetti et M. Kuczynska, *Congrès intern. Bot.*, Paris, Rapp. et Comm., 8, sect. 18-20, 1954, p. 111-112.
(2) J.-P. Larpent, *C. R. Séances Soc. Biol.*, 156, n° 12, 1962, p. 2055-2058.
(3) J.-P. Larpent, 88e *Cong. Soc. savantes*, Clermont-Ferrand, 1963 (sous presse).
(4) J.-P. Larpent, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1137.
(5) J.-P. Larpent, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4006.

(*Laboratoire Physiologie Végétale,*
4-6, *rue Ledru, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE EXPÉRIMENTALE. — *Modalités de la reprise de l'activité mitotique dans le méristème radiculaire de l'*Allium sativum *L. après traitement modéré par l'azasérine : comparaison avec l'action de la triéthylène-mélamine.* Note (*) de Mme **Marie-Claude Benbadis**, présentée par M. René Souèges.

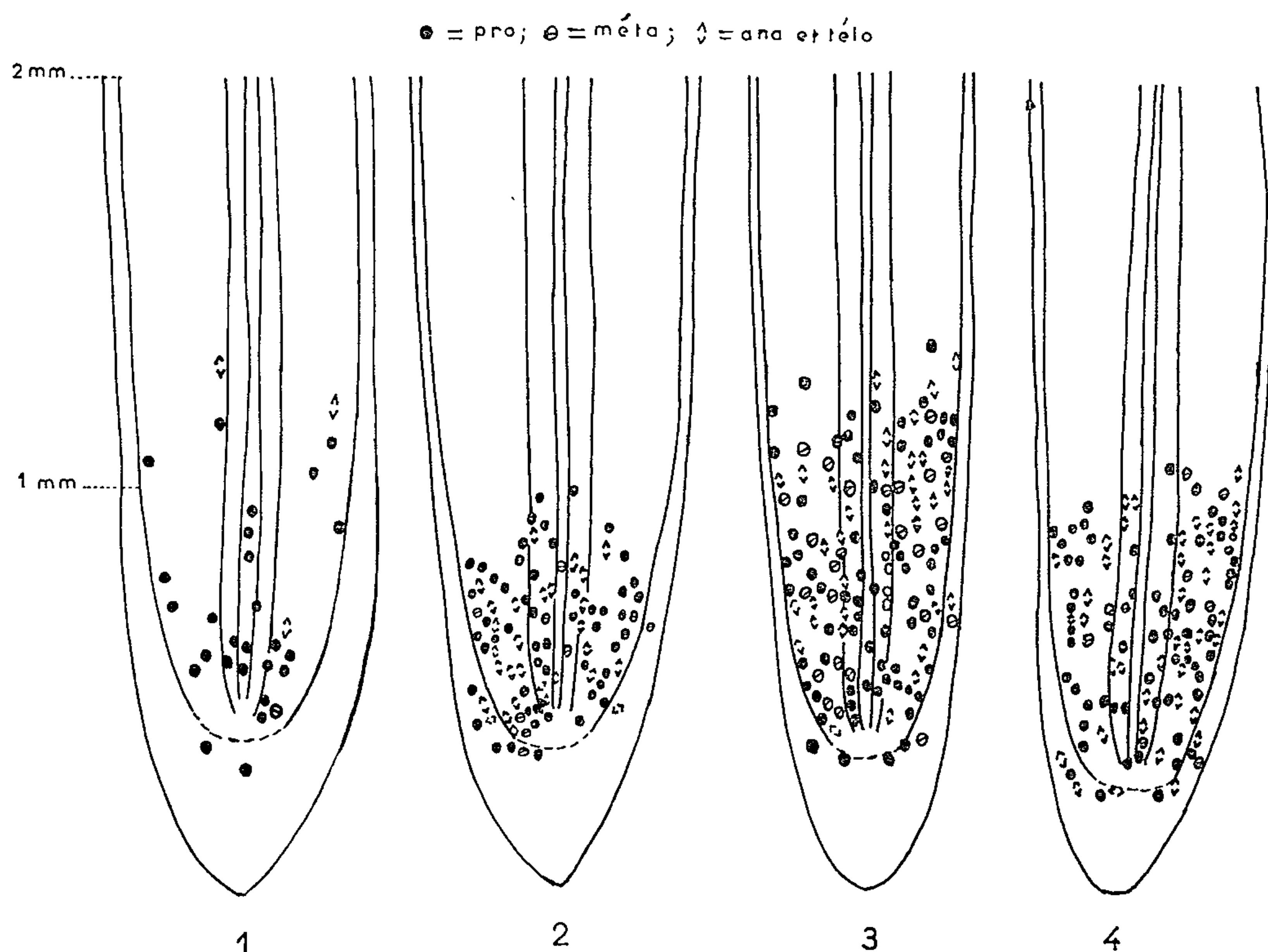
L'étude histologique montre que, si la cessation de l'activité mitotique peut être réversible dans les deux cas, les modalités de la reprise d'activité sont nettement différentes. L'inhibition mitotique due à l'azasérine est seule réellement réversible car les mitoses réapparaissent dans les cellules mêmes où elles avaient cessé. Au contraire, l'inhibition mitotique due à la triéthylène-mélamine est, en fait, irréversible et la réapparition des mitoses est due aux cellules de la zone apicale extrême qui, habituellement, sont inactives.

Nous avons vu précédemment [1] que le méristème radiculaire dont l'activité mitotique avait été momentanément mais totalement inhibée par addition au milieu de culture de triéthylène-mélamine (TEM) pouvait retrouver pour un certain temps une activité normale après avoir été soustrait à l'inhibiteur et replacé sur milieu normal. La restauration du nouveau méristème se fait à partir d'un massif cellulaire habituellement peu actif et, pour cette raison, moins sensible à la TEM dont l'action biochimique consiste en une inactivation spécifique du DNA [2]. Ces résultats sont analogues à ceux qui ont été obtenus dans l'étude de la régénération des méristèmes après irradiation [3].

Nous avons étudié, selon le même protocole expérimental, la régénération du méristème radiculaire à la suite d'un traitement ménagé par un inhibiteur métabolique de type différent, la diazoacétyl-L-sérine ou azasérine. L'action biochimique de l'azasérine étudiée par de nombreux auteurs sur différents types cellulaires [4] se résume en une inhibition compétitive avec la glutamine et est, de ce fait, moins sélective en ce sens que les sites métaboliques où intervient la glutamine sont nombreux et variés. Il est permis de penser cependant que les propriétés antimitotiques de l'azasérine lui sont conférées par une perturbation de la synthèse des bases puriques et pyrimidiques et par leur défaut d'incorporation dans les acides nucléiques.

Le protocole expérimental utilisé pour cette étude et décrit par Truhaut et Deysson [5] a consisté à placer les racines sur milieu de Knop dilué au demi contenant l'azasérine à la concentration de $3,1.10^{-8}$ M pendant 48 h puis à les reporter sur milieu normal. Dans ces conditions, on observe une disparition progressive des mitoses en 48 h, un arrêt de toute activité mitotique pendant 24 h puis une reprise graduelle de cette activité aboutissant à une restauration complète mais temporaire du méristème.

La disparition des mitoses au cours des premières 48 h de l'expérience se fait selon le mode décrit pour la racine normale en fin de croissance ([6]) mais les phénomènes sont plus rapides. Les mitoses commencent à se raréfier dans les régions les plus éloignées de l'apex. Les dernières mitoses dénombrées sont surtout localisées dans une zone subapicale où le taux de mitoses est normalement élevé (*fig.* 1). Après 3 jours, les méristèmes ne comportent plus de mitoses (pour deux racines du lot : une prophase). Au 4e jour de l'expérience, une reprise de l'activité mitotique se produit



très régulièrement pour l'ensemble du lot de racines (*fig.* 2). Les mitoses sont d'emblée très nombreuses dans une zone assez étendue (≠ 600 μ) située à la périphérie de la zone apicale extrême (qui demeure au cours de l'expérience dénuée de toute mitose). Les mitoses se rencontrent en même temps dans les régions latérales de la coiffe normalement actives. Les cellules qui entrent en mitose sont des cellules de grande taille qui ont manifesté une élongation anormale pendant les 3 jours précédents (18,65 μ ± 0,82 au lieu de 14,11 μ ± 0,84 dans le méristème normal de même âge). Ces cellules ne vont pas retrouver une taille méristématique normale dès les premiers cycles de division et il faudra attendre le 8e jour pour rencontrer à ce niveau des cellules à caractéristique méristématique typique (au 8e jour : témoin, 14,50 μ ± 1,18; traité, 14,08 μ ± 0,92). Progressivement, les mitoses s'étendent sur l'ensemble du premier millimètre et une partie du second et vers le 8e jour, elles sont à nouveau très

nombreuses (*fig.* 3), la zone apicale demeurant quiescente comme dans la racine normale. Après le 10e jour de l'expérience (*fig.* 4), les mitoses commencent à se raréfier (plus précocement que chez le témoin) et la croissance devient moins importante. La disparition des mitoses se produit de la même manière que dans la racine normale, les zones les plus éloignées de l'apex étant les premières à perdre leurs potentialités méristématiques.

Nous avons donc pu obtenir comme avec la TEM la restauration d'un méristème normal mais nous constatons de profondes différences dans les processus qui président à cette restauration selon qu'il s'agit d'une inhibition par la TEM ou par l'azasérine. En effet, déjà au moment de la première disparition de mitoses, nous remarquons que les cellules inactivées en premier lieu sont celles qui sont le plus éloignées des initiales apicales; par contre, dans le cas de la TEM, les cellules de la zone subapicale à potentialité mitotique élevée sont inhibées dès les premières 24 h. D'autre part, les cellules dans lesquelles les mitoses réapparaissent en grand nombre dès les premiers jours sont des cellules de taille élevée ayant subi une stimulation de leur élongation. Au contraire, ces cellules, qui se rencontrent aussi après traitement par la TEM, n'entrent plus alors en division et c'est à partir d'un petit nombre de cellules habituellement quiescentes que se fait la restauration du méristème. Le massif initial reste ensuite actif jusqu'à la fin, ce qui ne se produit pas dans le cas de l'azasérine, où, comme dans la racine normale, il demeure statistiquement privé de mitoses.

Ces observations nous permettent de préciser que la mito-inhibition provoquée par l'azasérine est vraiment réversible puisque le méristème se reforme à partir de cellules, nettement identifiées, qui ont été momentanément inhibées. Ces mêmes cellules, après traitement par la TEM sont, au contraire, irréversiblement inhibées et le repeuplement se fait à partir d'un massif réduit de cellules qui avaient été préservées du fait même de leur faible activité.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) M.-C. BENBADIS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4075.
(2) P. ALEXANDER et A. K. STACEY, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 68, 1958, p. 1125.
(3) F. A. L. CLOWES, *Ann. Bot.*, 27, 1963, p. 343.
(4) G. H. MANDEL, *Pharmacological Rev.*, 11, 1959, p. 743.
(5) G. DEYSSON et R. TRUHAUT, *Bull. Cancer*, 46, 1959, p. 762.
(6) M.-C. BENBADIS, *Rev. Gén. Bot.*, 67, 1960, p. 550.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les flavonoïdes du* Cæsalpinia pulcherrima *Sw.* : *Isolement d'un flavonoside identifié au myricitroside.* Note (*) de MM. **René-Raymond Paris** et **Pierre-Georges Delaveau**, présentée par René Souèges.

Des feuilles de *Cæsalpinia pulcherrima* Sw., a été isolé un hétéroside présentant les réactions colorées des dérivés flavoniques. Celui-ci fournit par une hydrolyse acide un sucre présentant les caractères du rhamnose et une génine identifiée au myricétol ou 5.7.3'.4'.5'-pentahydroxyflavonol; le sucre étant attaché en 3, il s'agit donc du myricitrin.

Poursuivant nos recherches sur les pigments flavoniques des Légumineuses ([3]), nous avons été amenés à examiner diverses espèces récoltées au Sud-Vietnam par l'un de nous.

La recherche des flavonoïdes a été effectuée soit sur l'infusé à l'aide de la réaction de la cyanidine, soit à partir d'une teinture alcoolique par chromatographie sur papier.

Parmi une trentaine d'espèces examinées, les réactions colorées ont été particulièrement intenses avec le *Cæsalpinia pulcherrima* Sw. surtout en ce qui concerne les feuilles; l'étude de cette plante a donc été approfondie. La chromatographie ascendante sur papier (Arches n° 302) d'extraits alcooliques montre l'existence d'au moins deux hétérosides flavoniques à fluorescence brun violet, se colorant en jaune par l'ammoniaque et le trichlorure d'aluminium et en brun verdâtre par le chlorure ferrique. Les R_f de ces deux glucosides sont respectivement voisins de 0,70 et 0,60 par le butanol acétique de Partridge, 0,50 et 0,36 pour l'acide acétique à 15 %, 0,72, et 0,60 pour l'acide acétique à 60 %; l'hétéroside à R_f plus élevé étant de beaucoup le plus abondant.

A la suite de ces expériences, l'extraction de cette substance a été tentée. Après quelques essais, la méthode suivante a été adoptée :

Les feuilles séchées, pulvérisées, sont épuisées dans un appareil de Soxhlet pendant 4 h avec du méthanol; ce dernier est concentré à sec dans un évaporateur rotatif. Le résidu est repris par l'eau bouillante, le filtrat, dégraissé à l'éther, est mis pendant quelques jours au réfrigérateur. S'il n'y a pas de dépôt, la solution aqueuse est épuisée d'abord par l'acétate d'éthyle, puis par l'acétate d'éthyle additionné de 5 % de méthanol; les deux fractions éthéroacétiques sont concentrées, le résidu est repris par de l'alcool à 30°; par refroidissement il se dépose une substance jaune grisatre (Rdt : environ 2 ‰) donnant les réactions colorées de flavonoïdes mais présentant plusieurs taches en chromatographie sur papier. Le produit est purifié par recristallisation dans l'acétone, puis dans l'eau. On obtient ainsi une substance cristallisée blanc jaunâtre, ayant une teneur en eau de 6,40 %, de F (bloc Maquenne) 205, levo-

gyre] α_D (alcool) — 120°]. Elle est insoluble dans le benzène, le chloroforme, l'éther, faiblement soluble dans l'acétone et l'eau froide, soluble dans l'alcool et la pyridine. En chromatographie ascendante sur papier on obtient les R_f moyens suivants : butanol acétique de Partridge, 0,70; acide acétique à 15 %, 0,50; acide acétique à 60 %, 0,74. Ce corps présente les réactions colorées des flavonoïdes : teinte jaune en milieu alcalin et décoloration par acidification, fluorescence jaune avec l'acide sulfurique, coloration jaune vert avec le trichlorure d'aluminium. Avec l'acide chlorhydrique et le magnésium, il y a virage au rouge cerise : il s'agit donc d'un flavonol. La solution aqueuse non réductrice le devient après ébullition avec un acide minéral : on est donc en présence d'un hétéroside. Le spectre ultraviolet (solution alcoolique à 1 pour 50 000) montre deux maximums à 265 et 360 mμ; le spectre infrarouge (émulsion dans le nujol) montre des bandes à 3,1, 6,2, 7,8, 10, 3, 4,7, 12 et 13,5 μ;

Cet hétéroside n'étant pas hydrolysé par l'émulsine, nous avons procédé à l'hydrolyse acide (solution à 1 % dans de l'acide sulfurique N pendant 4 h au bain-marie bouillant); par refroidissement, il apparaît un précipité jaune brun (Rdt : environ 56 %) qui est lavé à l'eau et recristallisé dans de l'alcool à 40°. Cette génine se présente sous forme d'aiguilles jaune verdâtre de F 350°. Le R_f en chromatographie sur papier est de 0,65 dans le mélange de Partridge, et respectivement 0,10 et 0,32 dans les acides acétiques à 15 et 60 %. Le spectre ultraviolet présente deux maximums à 260 et 380 mμ. En présence de chlorure d'aluminium, il y a modification du spectre : maximums à 270 et 440 mμ indiquant la présence d'un hydroxyle en 5, tandis que l'acétate de sodium produit un effet bathochrome de la bande II en rapport avec un hydroxyle en 7. Les réactions colorées sont analogues à celle de l'hétéroside; à noter cependant que la génine possède une fluorescence jaune en lumière ultraviolette et non une teinte brun violacé comme le glucoside, le sucre doit donc être attaché en 3; elle se colore en jaune puis en violet avec la soude, en orangé puis en brun noir avec le chlorure ferrique. Afin de préciser la structure de cette génine, il a été procédé à la dégradation alcaline par la potasse pendant 5 mn à 300°. Le résidu est acidifié par de l'acide sulfurique dilué on épuise ensuite par l'éther. Les solutions éthérées sont traitées par une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à 5 %, cette dernière, acidifiée, est de nouveau épuisée par l'éther; cette fraction A contient les acides-phénols. Par épuisement des solutions éthérées initiales par de la soude à 2 % et réacidification et nouveau traitement par l'éther, on obtient la fraction phénolique B.

Dans la fraction A, a pu être caractérisé par chromatographie sur papier (solvants : butanol acétique, acide acétique à 15 %; révélateur : paranitraniline), l'acide gallique; dans la fraction B, a été mis en évidence (à l'aide des mêmes solvants et révélateurs) le phloroglucinol. La génine

correspond donc à un pentahydroxyflavonol. Celui-ci d'après ses propriétés (spectres ultraviolet et infrarouge, R_f dans divers solvants, F) a été identifié au myricétol ou 5.7.3'.4'.5'-pentahydroxyflavonol. D'autre part, les liqueurs acides d'hydrolyse, privées de génine par filtration et par lavage à l'éther, sont neutralisées par le carbonate de baryum. Après centrifugation, la liqueur surnageante est concentrée de telle façon qu'elle contienne environ 1 % de sucre réducteur, une partie est additionnée d'acétate de phénylhydrazine et chauffée au bain-marie; par refroidissement sont obtenus des cristaux en oursins ayant l'aspect de la rhamnosazone; une autre partie est soumise à l'analyse chromatographique sur papier : là encore, a été caractérisé un sucre ayant les mêmes réactions colorées et le même R_f que le rhamnose (0,48 dans le mélange de Partridge et révélation par l'oxalate d'aniline.)

D'après les différents résultats obtenus, l'hétéroside isolé correspond au myricétol-3 rhamnoside ou myricitrin.

Ce flavonoside a déjà été signalé dans des familles variées : Bétulacées, Corylacées, Myricacées, Saxifragacées et Anacardiacées.

En ce qui concerne les Légumineuses, l'un de nous (2) a isolé du myricitrin de deux Papilionacées le *Dorycnium suffruticosum* Vill et le *Dorycnium herbaceum* Vill. et cet hétéroside a également été préparé à partir d'une Cæsalpiniée le *Cercis Siliquastrum* L. (1).

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) A. M. Collot et C. Charaux, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 21, 1939, p. 455.
(2) R.-R. Paris et G. Faugeras, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1728.
(3) R.-R. Paris et A. Stambouli, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2395.

(*Faculté de Pharmacie, Laboratoire de Matière médicale, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Remplacement du froid vernalisant par l'ablation de l'apex chez le* Geum urbanum *L.; signification commune des divers processus vernalisants.* Note (*) de M. **Pierre Chouard** et Mme **Marie Tran Thanh Van**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'aspect histologique tendant à l'état préfloral observé chez les très jeunes bourgeons axillaires de la Benoîte avant toute vernalisation, et la fréquence de la dévernalisation par la dominance apicale, nous ont amenés à concevoir la vernalisation comme un processus s'opposant à l'inhibition qui empêche ou retarde l'évolution florale des jeunes bourgeons. Pour éprouver le bien-fondé de cette conception, a été pratiquée l'ablation ménagée de l'extrémité du bourgeon terminal; cette opération chirurgicale a remplacé le froid vernalisant et a fait fleurir les bourgeons axillaires de *Geum*. Les processus vicariants du froid vernalisant semblaient disparates; l'interprétation proposée permet de les rattacher à une conception unique et cohérente.

La Benoîte exige le froid pour être mise à fleur, mais ce processus naturel peut être remplacé par les facteurs trophiques de la vigueur [1]. Malgré la dissemblance de ces deux processus nous avons conçu une explication commune résultant de la confrontation des remarques suivantes :

1. Un bourgeon axillaire jeune, à l'état « sensible », encore non vernalisé, est formé d'un apex de caractère entièrement méristématique, dont les cellules possèdent de grands noyaux, de gros nucléoles et une pyroninophilie importante indiquant une teneur élevée en RNA. En prenant de l'âge, le nombre d'ébauches foliaires augmente et le bourgeon grossit, mais sa portion méristématique s'amenuise et il se différencie en prenant une structure zonée de type végétatif, cependant que l'expression de cette rosette axillaire demeure inhibée sous l'effet de la dominance apicale. Si l'on supprime cette dominance par une profonde décapitation de la rosette terminale, il pousse, aux aisselles des feuilles situées immédiatement au pourtour de la région décapitée, des rosettes végétatives de grandes feuilles non stipulées [2].

2. Comme notre groupe de recherches l'a montré [3], la dominance apicale tenant les bourgeons axillaires en inhibition de croissance est le processus le plus répandu pour provoquer, plus ou moins vite, la dévernalisation par la perte de toute tendance préflorale même déjà bien avancée chez des plantes dûment vernalisées par le froid.

De la confrontation de ces deux remarques ressort l'hypothèse suivante : Les très jeunes bourgeons axillaires du *Geum*, avant toute réfrigération, ne seraient-ils pas primitivement dans un état presque préfloral, de sorte que la vernalisation par le froid serait le procédé naturel qui, grâce à quelque action réduisant la dominance apicale, empêcherait les bourgeons axillaires d'être soumis à la différenciation qui les conduit à l'état végétatif lorsque le froid manque ? Si cette hypothèse est fondée, l'amputation de l'apex de la rosette terminale devrait avoir, plus ou moins, le même effet que le froid vernalisant sur la plante intacte.

La décapitation micro-chirurgicale de l'apex terminal fut donc aussitôt entreprise, dès le début de 1964, sur des plantes végétatives de *Geum urbanum* n'ayant jamais subi le froid et ayant vécu dans de la terre en serre ordinaire de médiocre luminosité. Environ un mois plus tard, toujours entre 16 à 18°C la nuit et 25 à 30°C le jour, les bourgeons axillaires sensibles se trouvant au pourtour de la région décapitée à une fraction de millimètre seulement en-dessous du sommet de l'apex, avaient chacun formé une petite rosette de feuilles stipulées au sein de laquelle naissait plus tard un bourgeon floral qui finissait ensuite par s'épanouir au bout d'une pousse demeurée extrêmement courte. Des rosettes analogues traitées par l'acide gibbérellique (GA_3) s'allongeaient et fleurissaient comme des pousses normalement vernalisées. C'était la confirmation expérimentale de l'hypothèse proposée.

Depuis dix mois, quatre séries expérimentales de cette sorte ont été répétées, avec le même succès : dans les conditions culturales indiquées, les lots témoins d'au moins cinq plantes n'ont jamais fleuri. Les lots de plantes décapitées tout au sommet de l'apex principal ont toujours donné des pousses axillaires courtes munies de feuilles à grosses stipules, puis la floraison terminale. Les lots de plantes dont la décapitation est un peu plus profonde fournissent, à partir des bourgeons axillaires subsistants, dont le type était déjà nettement plus végétatif au moment de la décapitation, des rosettes axillaires qui ne fleurissent pas et dont les feuilles ne portent que des petites stipules.

Il venait à l'esprit une autre épreuve de l'hypothèse ici considérée : on devrait tendre vers le même résultat par un procédé qui, sans ablation chirurgicale, lèverait localement l'inhibition exercée par l'apex terminal demeuré intact. Or on sait que, assez souvent, la kinétine appliquée sur des bourgeons soumis à la dominance apicale, élimine cette dominance, après quoi les bourgeons traités se mettent à croître. Nous avons donc, dans deux premières séries d'essais, appliqué deux fois par semaine pendant huit à dix semaines 1 μg de kinétine en solution aqueuse (dosage préliminaire qui n'est pas nécessairement le mieux adapté ici à la levée de la dominance apicale) sur les bourgeons axillaires autour du sommet intact de rosettes de Benoîtes absolument végétatives. Chaque fois les bourgeons les plus jeunes ont formé de petites rosettes axillaires à feuilles portant de larges stipules, d'autant plus larges qu'il s'agissait de bourgeons plus jeunes. Chez ces derniers, l'apex montre déjà l'accroissement de la pyroninophilie et du caractère méristématique, indices du début du virage floral.

Conclusion. — La preuve semble donc fournie, du moins dans les cas exposés ici, que l'hypothèse envisagée peut être retenue. A la lumière de cette démonstration, la vernalisation du *Geum urbanum* doit être interprétée et comprise de la manière suivante : La vernalisation n'est pas seulement un processus qui crée l'aptitude à la mise à fleur; c'est

un processus qui empêche l'inhibition de l'état originellement préfloral (plus ou moins évident ou fruste) de certains bourgeons. S'ils demeurent soumis à cette inhibition endogène due à la dominance apicale, leur état plus ou moins préfloral régresse et ils deviennent végétatifs. Si la plante est exposée au froid vernalisant qui réduit la croissance de la pousse terminale, cette inhibition endogène est elle-même inhibée ou réduite, et l'état préfloral des bourgeons axillaires, sensibles, se précise, s'accentue de lui-même et cesse d'être labile en conduisant à l'inflorescence et à la fleur.

De plus, le froid exerce en propre une stimulation supplémentaire de l'état méristématique par un accroissement de la grosseur des nucléoles et par la fréquence des cloisonnements cellulaires périclines et anticlines du corpus. GA_3 stimule aussi d'autres parties du méristème. De la sorte, si l'engagement vers l'état préfloral a été créé de quelque façon, il se révèle plus accentué quand interviennent le froid ou GA_3.

Dans cette conception, *la vernalisation n'est donc pas seulement une stimulation simple tendant à la « préparation à la mise à fleur »; elle consiste principalement dans l'inhibition de la sorte de « prédévernalisation » exercée par l'apex du bourgeon terminal* chez les espèces ou races dotées génétiquement d'une telle propriété.

Il est intéressant de considérer *combien cette conception nouvelle de la vernalisation, adoptée ici comme hypothèse de travail, peut déjà éclairer et coordonner la signification des divers processus vicariants les uns des autres et qui exercent la vernalisation dans divers cas :* Diminuer la puissance relative de la dominance apicale, accroître relativement la croissance des bourgeons axillaires, doit, dans cette conception, conduire également, chez de telles plantes, à avancer vers l'état floral. Par exemple :

— *le froid*, le plus usuel des agents vernalisants, ralentit la croissance du bourgeon terminal qui, cessant de croître, cesse aussi d'exercer sa dominance apicale, ce qui peut libérer le développement de l'état originellement préfloral et faire ainsi accomplir la vernalisation;

— *l'amputation de l'extrémité la plus apicale du bourgeon terminal* supprime la préséance apicale et produit ainsi de même la vernalisation dans certains cas (expériences ci-dessus);

— le passage à la *journée courte* produit, chez certains bourgeons, une diminution temporaire de la croissance de la pousse; on peut concevoir que les jours courts peuvent entraîner ainsi une diminution de la dominance d'origine apicale; or, dans certains cas, la journée courte produit aussi la vernalisation. Par exemple : *Salvia officinalis* ([4]);

— *l'effet trophique produit par une riche nutrition minérale et une grande luminosité* est d'accroître la « vigueur » d'une plante. Or on sait que la vigueur est un des agents naturels de la levée de l'inhibition des bourgeons axillaires soumis à la dominance apicale, comme il apparaît dans la formation des pousses anticipées sur des rameaux extrêmement vigoureux.

De même, chez certaines espèces, ces facteurs trophiques de la vigueur produisent-ils la vernalisation ([4]);

— enfin, *la température chaude* peut, chez d'autres espèces, accroître les ramifications en-dessous du sommet ([5]) ce qui est une manifestation de la levée de l'inhibition due à la préséance apicale. Or l'on voit aussi, dans certains cas, la température chaude exercer la vernalisation. Par exemple : *Scrofularia alata* (6).

Il semble donc qu'on puisse, à partir de cette nouvelle conception de la nature de la vernalisation, vérifiée expérimentalement dans le cas du *Geum urbanum*, étendre plus ou moins aux divers processus vernalisants *une même interprétation unitaire et cohérente* permettant de comprendre comment des phénomènes apparemment si disparates peuvent aboutir, dans certains cas, au même résultat, qui est la libération donnée à la poursuite du virage floral commencée très précocement dans certains méristèmes, autrement dit à la vernalisation.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

([1]) P. Chouard et M. Tran Thanh Van, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4783.

([2]) P. Chouard et M. R. Weber, 243, 1956, p. 1659; M. R. Weber, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1956, 61 pages.

([3]) P. Chouard, *XVI*e *Congr. int. d'Hortic.*, Bruxelles, 5, 1962, p. 9-19 (*cf.* p. 15); Cl. Jouglard, *Thèse de* 3e *cycle*, Paris, 1964, 55 pages; J. Margara, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 145 et 257, 1963, p. 743.

([4]) A. M. Lescure, *Thèse* 3e *cycle*, Paris, 1964, 58 pages.

([5]) P. Chouard, *Tit. et Trav.*, Paris, 1958, *pl.* I, p. 17-18.

([6]) Ch. Larrieu, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2121.

(*Laboratoire du Phytotron à Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Comparaison* in vitro *du développement de bourgeons de la tige florifère de* Cichorium Intybus *L. et de l'évolution de bourgeons néoformés.* Note (*) de M. **Jacques Margara**, présentée par M. Roger Gautheret.

Les bourgeons prélevés à la base de tiges florifères d'Endive ont développé *in vitro* (photopériode longue) une rosette végétative. Les fragments de tige, cultivés dans les mêmes conditions, ont produit par néoformation au moins un bourgeon floral lorsque le milieu contenait du saccharose. En l'absence de sucre dans le milieu, ils ont formé des bourgeons végétatifs.

Nous avons récemment montré [9] que les bourgeons de la base de la tige florifère de Betterave (*Beta vulgaris* L.) ou de Colza (*Brassica napus* L. var. *oleifera* Metzg.) demeuraient végétatifs en photopériode longue s'ils étaient isolés avec un fragment de tige et cultivés *in vitro* sur milieu minéral gélosé avec ou sans adjonction de sucre. Les bourgeons de même niveau évoluent au contraire dans la voie florale s'ils sont maintenus sur la plante et libérés de la dominance apicale.

Il nous a paru intéressant d'utiliser l'Endive, matériel classique pour l'étude de la néoformation des bourgeons [[5], [7]], afin de comparer le développement *in vitro* de bourgeons préexistants sur la tige florifère et l'évolution de bourgeons néoformés.

Techniques. — *Matériel végétal.* — Les prélèvements ont été effectués en été sur des tiges florifères d'Endive, *Cichorium Intybus* L., cultivar Witloof [12]. Les plantes, semées en champ au printemps 1963, avaient été récoltées en automne et vernalisées dans les conditions naturelles par le froid de l'hiver puis transplantées en champ au printemps. Les fragments de tige, de 15 mm de longueur environ, portant ou non un bourgeon axillaire inhibé ont été prélevés à différents niveaux.

Milieu et conditions de culture. — Le milieu de base contenait les sels minéraux d'après Murashige et Skoog [1], les oligoéléments de la solution de Heller [2] et la gélose (0,8 %). A ce milieu a été ajouté du saccharose (15 ou 50 mg/l) ou du lait de coco (100 ml/l). Les tubes ont été placés dans une chambre à température peu variable (23° ± 2) et ont reçu un éclairement d'appoint d'une intensité voisine de 3 000 lx fourni par des tubes fluorescents du type « Blanc soleil de luxe » (photopériode : 24 h).

Résultats. — 1. *Néoformation de bourgeons floraux sur les fragments de tige florifère cultivés* in vitro *en présence de saccharose, quel que soit le niveau du prélèvement.* — Dans un milieu contenant du saccharose (50 ou 15 g/l), quel que soit le niveau du prélèvement, les fragments de tige florifère ont développé au moins un bourgeon floral à leur face supérieure, généralement visible trois semaines après la mise en culture (*voir* tableau).

Comparaison du développement in vitro *de bourgeons préexistants sur la tige florifère de* Cichorium Intybus L *et de bourgeons néoformés.*

		Bourgeons néoformés. — Nombre de bourgeons		Bourgeons préexistants. — Nombre de bourgeons	
		végétatifs.	floraux.	végétatifs.	floraux.
Niveau basal ([a])	Milieu de base	12	0	9	0
	» + vitamine E 10^{-6}	11	0	9	0
	» + saccharose 50 g/l.	0	15	14	0
Niveau moyen ([b])	Milieu de base	9	0	–	–
	» + saccharose	0	7	–	–
Niveau supérieur ([c]).	Milieu de base	11	2 (*)	–	–
	» + lait de coco 10 %.	14	0	–	–
	» + saccharose	0	7	–	–

([a]) Inférieur au niveau d'insertion du premier rameau floral axillaire.
([b]) Niveau des tiges axillaires à entre-nœuds longs.
([c]) Niveau des inflorescences sessiles.
(*) Inflorescences anormales.

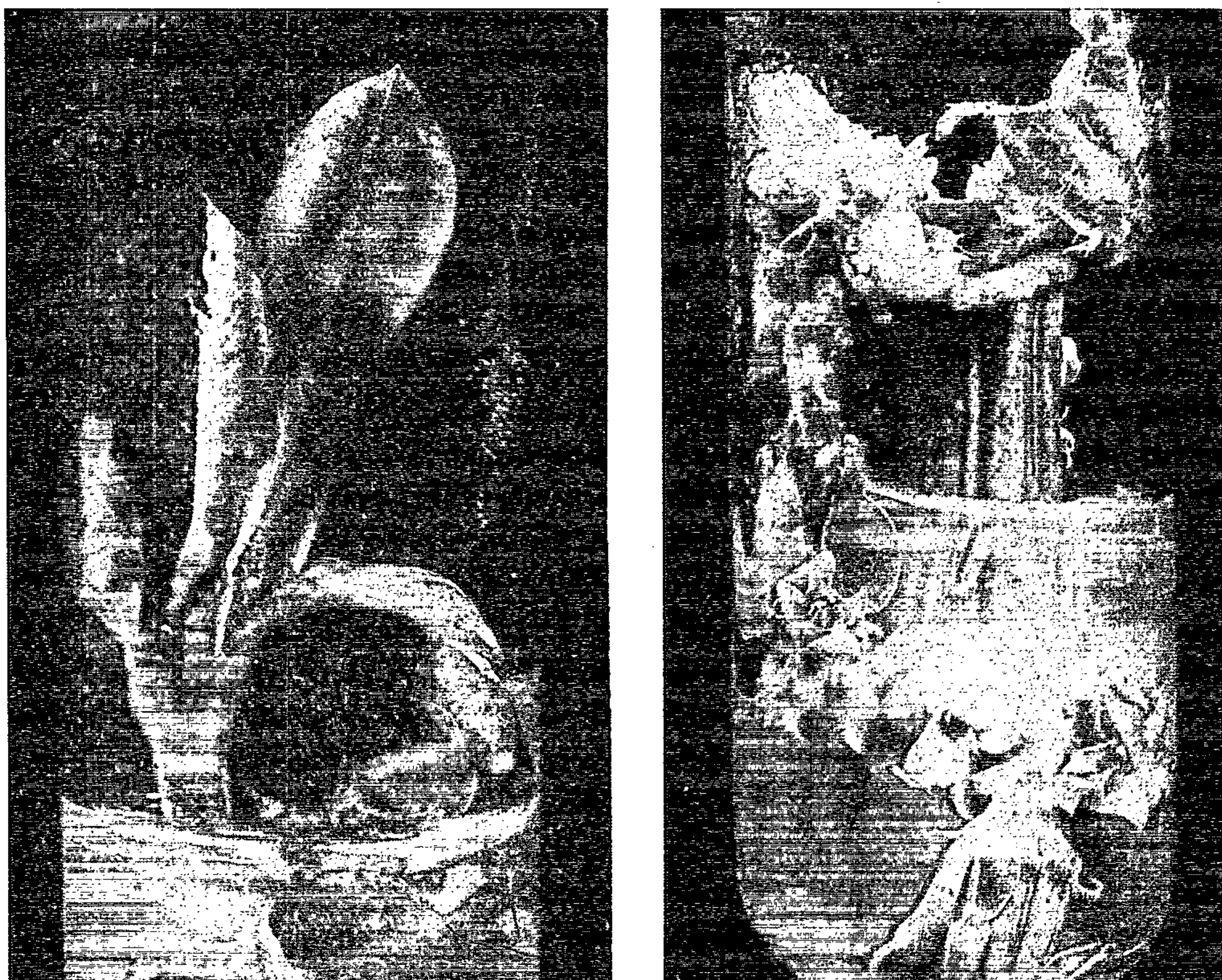
2. *Néoformation de bourgeons végétatifs dans le milieu de base, dépourvu de sucre.* — A l'exception de deux fragments de tige qui ont formé des bourgeons de type intermédiaire n'évoluant pas normalement dans la voie florale, tous les fragments cultivés soit dans le milieu de base, soit dans le milieu contenant du lait de coco, ont développé des bourgeons demeurant végétatifs jusqu'à la fin de l'expérience (plusieurs mois après la mise en culture). Le développement dans la voie végétative a été observé quel que soit le niveau du prélèvement.

3. *Opposition entre le développement (de type végétatif) des bourgeons déjà initiés au moment du prélèvement et celui (de type floral) des bourgeons néoformés après la mise en culture dans un milieu contenant du saccharose.* — Le résultat le plus intéressant mis en évidence par ces expériences est l'opposition entre le développement de type végétatif des bourgeons de la base de la tige florifère d'Endive et l'évolution dans la voie florale des bourgeons néoformés sur des fragments de tige prélevés au même niveau et cultivés dans un milieu et dans des conditions identiques, en présence de saccharose. Nous avons vérifié que les bourgeons de la base de la hampe florale étaient capables de développer une tige florifère, en photopériode longue, s'ils étaient maintenus sur la tige et libérés de la dominance apicale.

Conclusions. — Le « gradient végétatif-floral » qui affecte les bourgeons axillaires de la base au sommet de la tige florifère a donc été mis en évidence dans le cas de l'Endive comme dans celui de la Betterave et du Colza, par la technique de l'isolement des bourgeons avec un fragment de tige suivi de culture *in vitro*.

L'évolution toujours florale, à tous les niveaux de la tige, de bourgeons néoformés dans des milieux contenant du sucre cadre avec les expériences de Paulet et Nitsch ([10]) qui ont obtenu la formation d'inflorescences à partir de cultures de tissus de racines d'Endive.

Dans le cas de la néoformation de bourgeons, l'absence de gradient (végétatif-floral) le long de la tige oppose l'Endive aux *Nicotiana tabacum* étudiés par Chouard et Aghion [([3]), ([6])].



Développement végétatif *in vitro* de bourgeons préexistants à la base de la tige florifère de *Cichorium Intybus* L. et développement floral de bourgeons néoformés sur un fragment de tige prélevée au même niveau. *A gauche* : bourgeon préexistant, végétatif. *A droite* : inflorescences et bourgeons floraux néoformés aux deux extrémités du fragment de tige.

La nécessité d'un apport de sucre dans le milieu de culture pour obtenir l'évolution dans la voie florale de bourgeons cultivés *in vitro* a été soulignée par plusieurs auteurs [([4]), ([8]), ([11])].

Enfin cette opposition entre le développement des bourgeons préexistants et celui des bourgeons néoformés pourrait peut-être permettre de suggérer l'hypothèse de travail de l'existence de substances inhibitrices du développement floral dans les bourgeons préexistants et inhibés par la dominance apicale.

L'action inhibitrice des jeunes feuilles sur le développement floral a été mise en évidence en effet par Raghavan et Jacobs ([11]) dans le cas de la culture *in vitro* de bourgeons de *Perilla*.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

([1]) Par litre : NH_4NO_3 (1650 mg), KNO_3 (1 900 mg), $CaCl_2$, $2H_2O$ (440 mg), $MgSO_4$, $7H_2O$ (370 mg), KH_2PO_4 (170 mg).

([2]) Par litre : $FeCl_3$, $6H_2O$ (1 mg), $ZnSO_4$ $7H_2O$ (1 mg), H_3BO_3 (1 mg), $MnSO_4$, $4H_2O$ (0,1 mg), $CuSO_4$, $5H_2O$ (0,03 mg), $AlCl_3$ (0,03 mg), $NiCl_2$, $6H_2O$ (0,03 mg), KI (0,01 mg).

([3]) D. Aghion, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 993.

([4]) D. Aghion, *Rev. Cytol. Biol. vég.*, 22, 1964, p. 315-318.

([5]) G. Camus, *Rev. Cytol. Biol. vég.*, 11, 1949, p. 1-195.

([6]) P. Chouard et D. Aghion, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3864.

([7]) R. J. Gautheret, *Rev. Cytol. Biol. vég.*, 7, 1944, p. 45-217.

([8]) C. E. Henrickson, *Plant Physiol.*, 29, 1954, p. 536-538.

([9]) J. Margara, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4787.

([10]) P. Paulet et J. P. Nitsch, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5952.

([11]) V. Raghavan et W. P. Jacobs, *Amer. J. Bot.*, 48, 1961, p. 751-760.

([12]) Lignées de la station d'Amélioration des plantes de l'I. N. R. A.

(*Station centrale de Physiologie végétale, I. N. R. A., Versailles, Seine-et-Oise.*)

CYTOLOGIE. — *Hypophyse distale de* Xenopus Laevis *D. Étude comparative aux microscopes optique et électronique.* Note (*) de Mme **Jeannine Doerr-Schott**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'ultrastructure de cinq catégories de cellules est définie :
1° cellules à granulations protidiques ou acidophiles (type 1); grains des écrétion réguliers fortement osmiophiles (300-450 mμ);
2° Éléments à granulations glycoprotidiques classés en cellules (type 1) à granulation polymorphes (100 à 900 mμ), cellules (type 2) à grains sphériques denses de faible dimension (100-220 mμ), cellules (type 3) à grains faiblement osmiophiles d'aspect et de forme variés (120 à 250 mμ);
3° cellules du type chromophobe.

Les travaux d'histologie classique [Cordier, 1953 ([1]), ([2]); Cordier et Herlant, 1957 ([3]); Pasteels et Herlant, 1960 ([4]); Van Oordt, 1961 ([5]); Guardabassi et Blanchi, 1962 ([6])] ont montré que l'hypophyse distale du Xenope constitue un matériel particulièrement favorable pour l'étude des types cellulaires composant cette glande.

Matériel et méthodes. — Sur 22 hypophyses de Xenopes mâles, 15 ont été fixées au mélange de Bouin Herlant et observées au microscope optique, 7 autres ont été fixées au liquide de Palade, incluses au méthacrylate de butyle/méthyle et étudiées au microscope électronique.

Les techniques de coloration suivantes ont été utilisées : sur coupes histologiques et coupes semi-fines : Cleveland Wolfe, PAS-orange G, bleu Alcian (pH 3)-PAS-orange G, AF selon Gabe avec ou sans oxydation permanganique.

Résultats. — Nous avons pu définir la structure fine de cinq catégories de cellules dont, une à granulations protidiques, trois à granulations glycoprotidiques et une chromophobe.

Cellules a granulations protidiques. — 1. *Type I* (α de Cordier et Herlant). — Ces cellules, volumineuses, se colorent en rouge vif par le Cleveland Wolfe, en orange après application du PAS-orange G. Elles sont particulièrement nombreuses dans les parties rostrale et centrale de la glande.

Au microscope électronique l'image la plus fréquemment observée est celle d'éléments remplis de grains de sécrétion (*fig.* 1). Les granulations sont sphériques, homogènes, très osmiophiles (300 à 450 mμ). Dans les cellules riches en granulations l'ergastoplasme et l'appareil de Golgi sont peu développés, dans d'autres à grains de sécrétion moins abondants l'appareil de Golgi, composé de ses constituants habituels : saccules, vacuoles, vésicules et fines granulations, occupe une zone cytoplasmique importante. Dans son voisinage on observe des grains de sécrétion en voie de formation. L'ergastoplasme par contre, ne présente qu'exceptionnellement la structure classique sous forme de citernes allongées, mais

prend plus souvent l'aspect de vacuoles disséminées dans l'hyaloplasme. La forme et la dimension de ces vacuoles sont variables. Sur leurs parois se trouvent un petit nombre de grains de Palade. Dans leur contenu clair on distingue un matériel faiblement osmiophile précipité sous forme de réseau (*fig.* 2). Les mitochondries peu nombreuses sont petites, de forme allongée ou ovoïde. Les crêtes mitochondriales sont espacées. Le noyau, souvent lobé, à nucléoplasme homogène, contient généralement un nucléole quelquefois deux. Le cytoplasme dense est riche en grains de Palade.

Cellules a granulations glycoprotidiques. — Une certaine confusion semble régner en ce qui concerne la définition des cellules à granulations glycoprotidiques du Xenope. Nous avons en effet remarqué sur nos préparations histologiques que les différentes techniques de coloration utilisées pour définir le même type cellulaire ne donnent pas de résultats concordants. Le cas se présente en particulier pour les cellules dites « delta » déterminées par Cordier et Herlant.

D'après les données classiques ces cellules seraient à la fois bleues après coloration au Cleveland Wolfe et pourpres après emploi de l'AF sans oxydation permanganique. Sur nos coupes histologiques nous avons observé que ces deux techniques ne colorent pas les mêmes cellules. En effet, la coloration à l'AF met en évidence deux groupes de cellules dont la localisation diffère : il y a d'une part la majorité des cellules du processus antérieur (cellules γ de Van Oordt), d'autre part un certain nombre d'éléments disséminés par paquets dans les secteurs rostroventral et médioventral du lobe glandulaire de l'hypophyse. Au Cleveland Wolfe, par contre, les cellules AF positives sans oxydation apparaissent en mauve très pâle alors que les cellules δ de Cordier et Herlant, plus volumineuses et à localisation topographique moins précise prennent une coloration bleue pure.

Dans la présente note les critères tinctoriaux et la localisation nous serviront essentiellement de base pour définir les cellules dont nous décrivons l'ultrastructure sans que nous puissions dès maintenant apporter des données concernant leur activité fonctionnelle. Nous classerons de

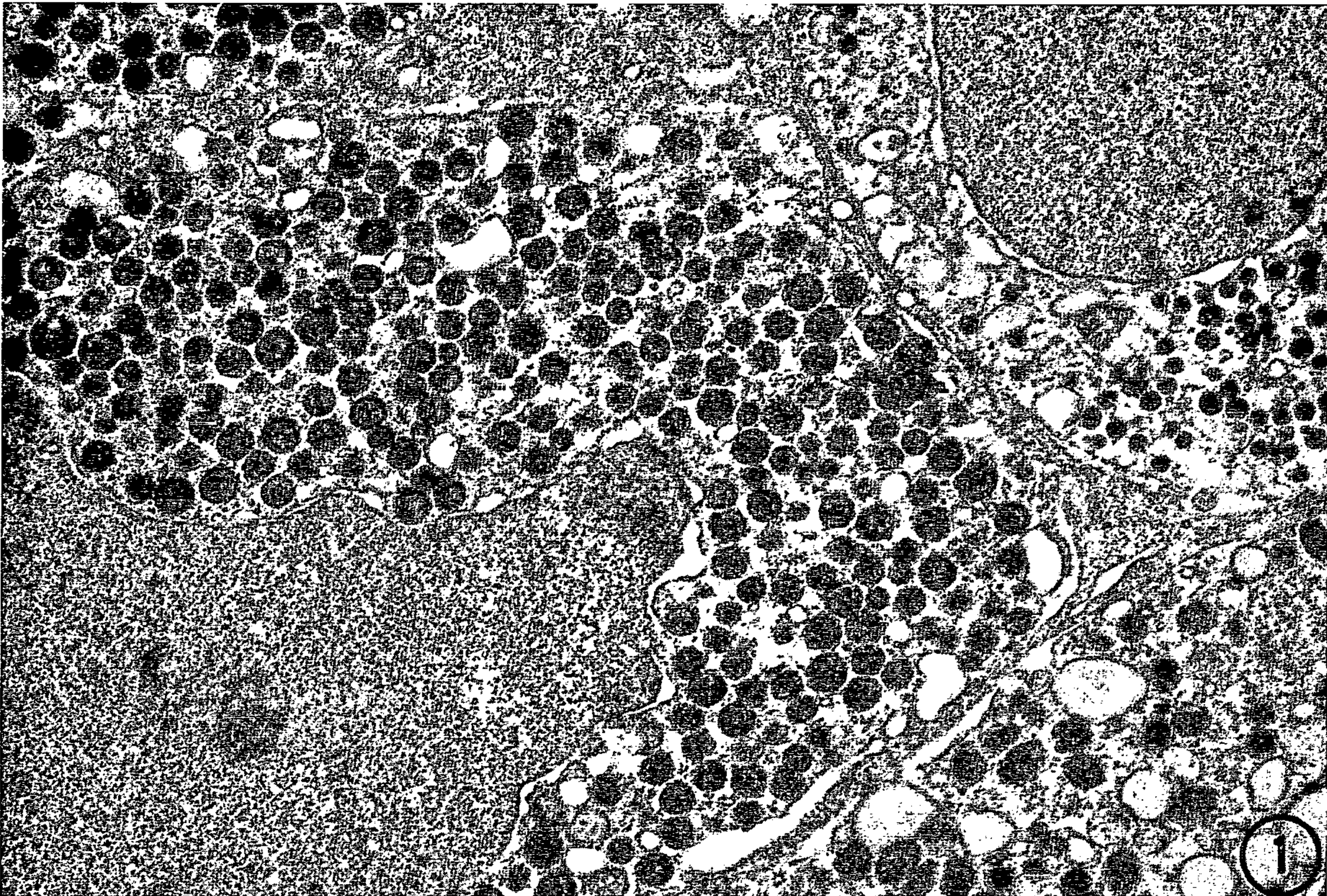
Explication des Figures.

Fig. 1. — Cellule acidophile du type 1 à grains de sécrétion denses (G × 13 750).

Fig. 2. — Zone de Golgi (G) d'une cellule acidophile. Noter la présence de grains de sécrétion en voie de formation (flèche). (E) ergastoplasme sous forme de vacuoles (G × 41 250).

Fig. 3. — Cellule à granulations glycoprotidiques du type 1. Noter la forme irrégulière des grains de sécrétion et la présence de volumineux globules (flèche). G, zone de Golgi; *m*, mitochondries (G × 13 750).

Fig. 4. — Cellule à granulations glycoprotidiques du type 2 à grains de sécrétion denses, sphériques. E, quelques sacs ergastoplasmiques (G × 13 750).


1

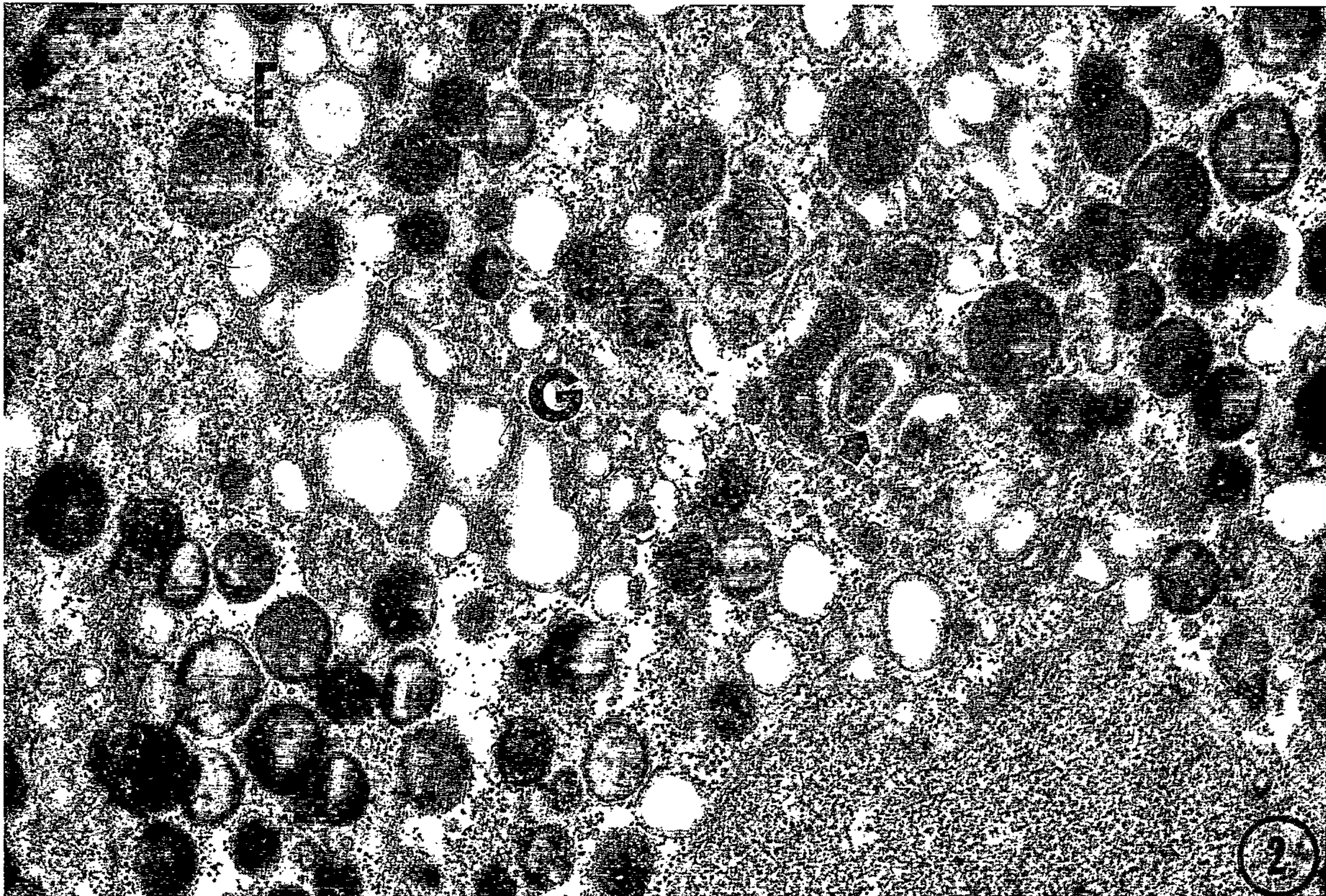
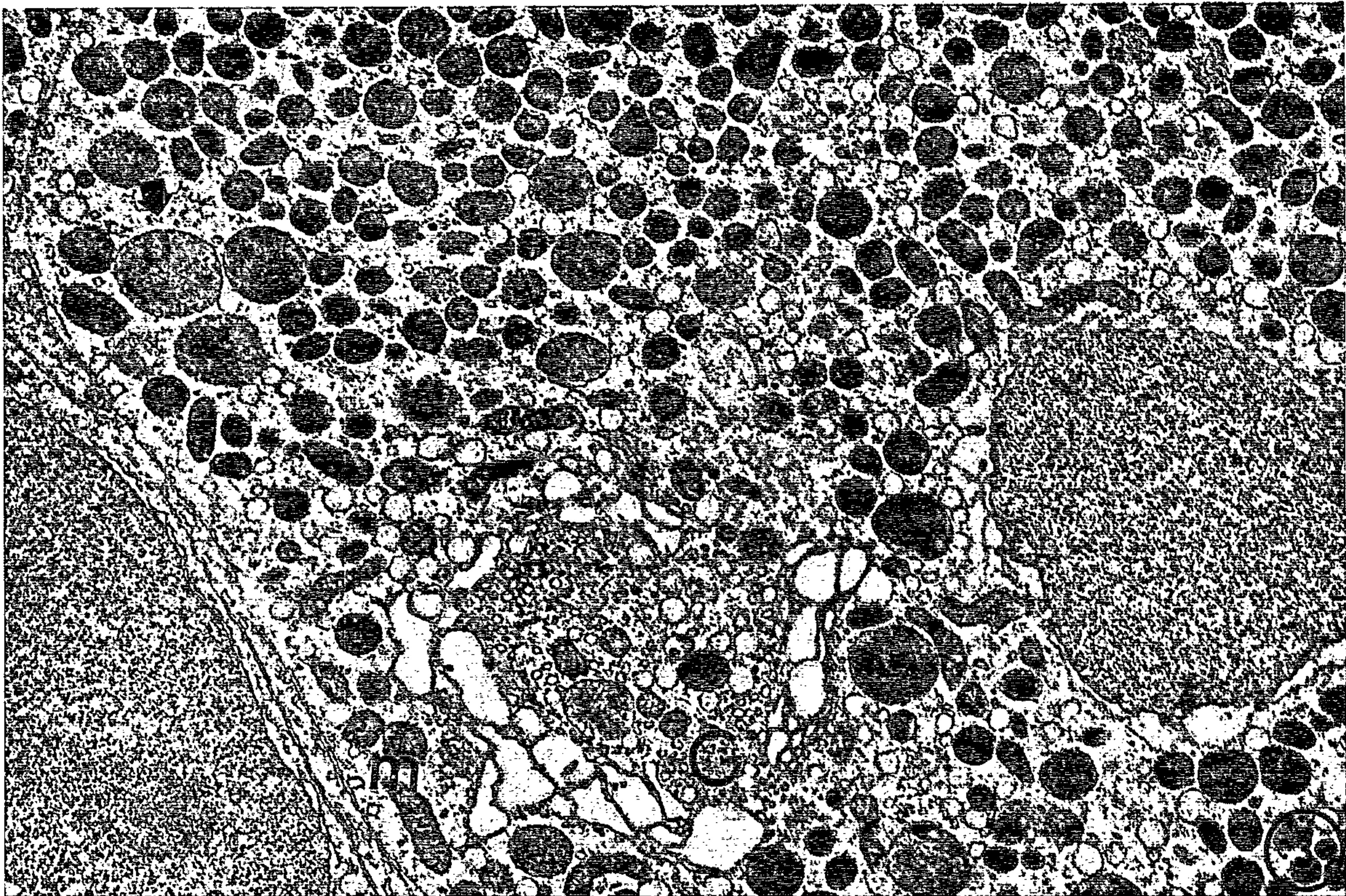
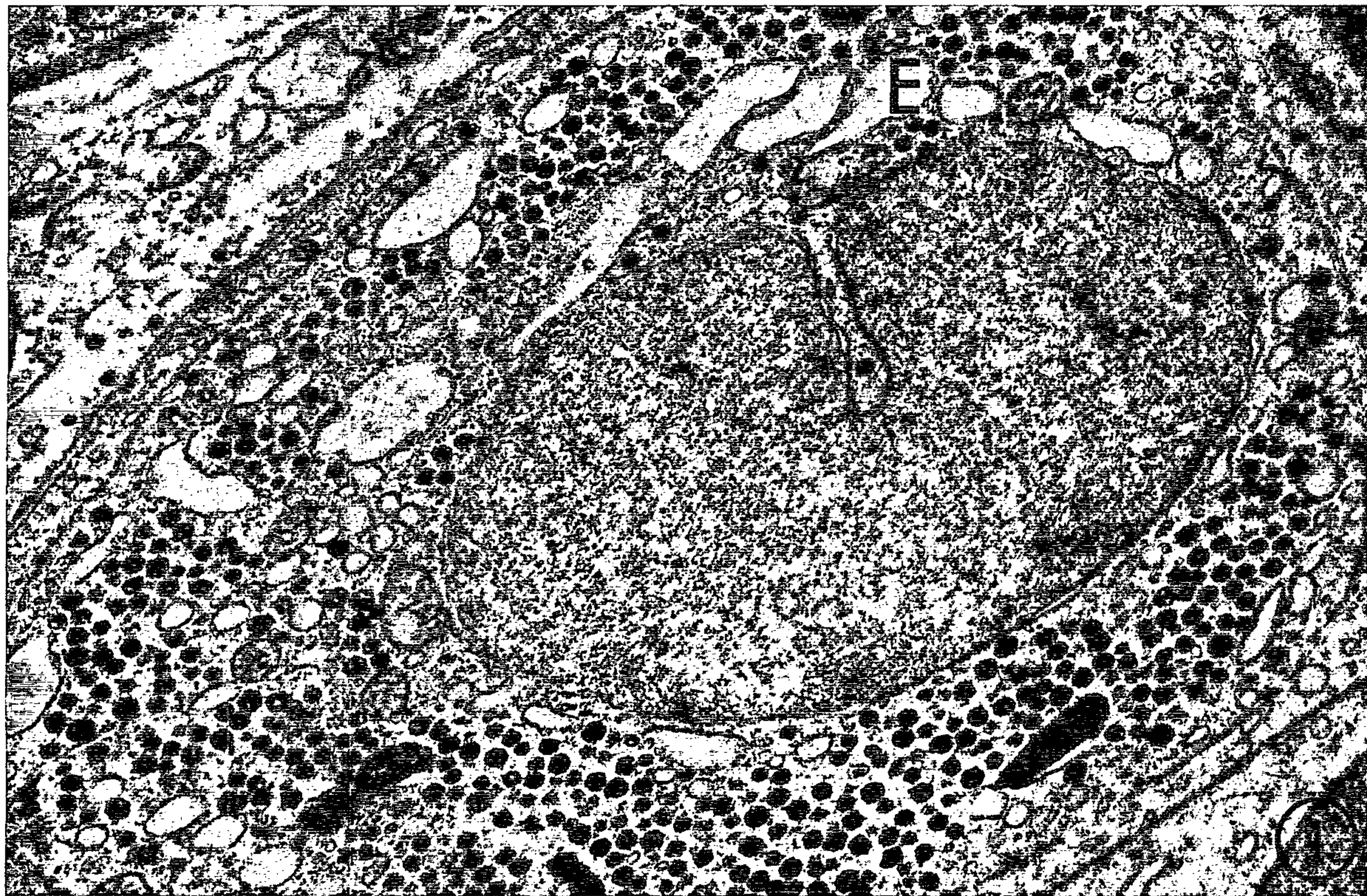
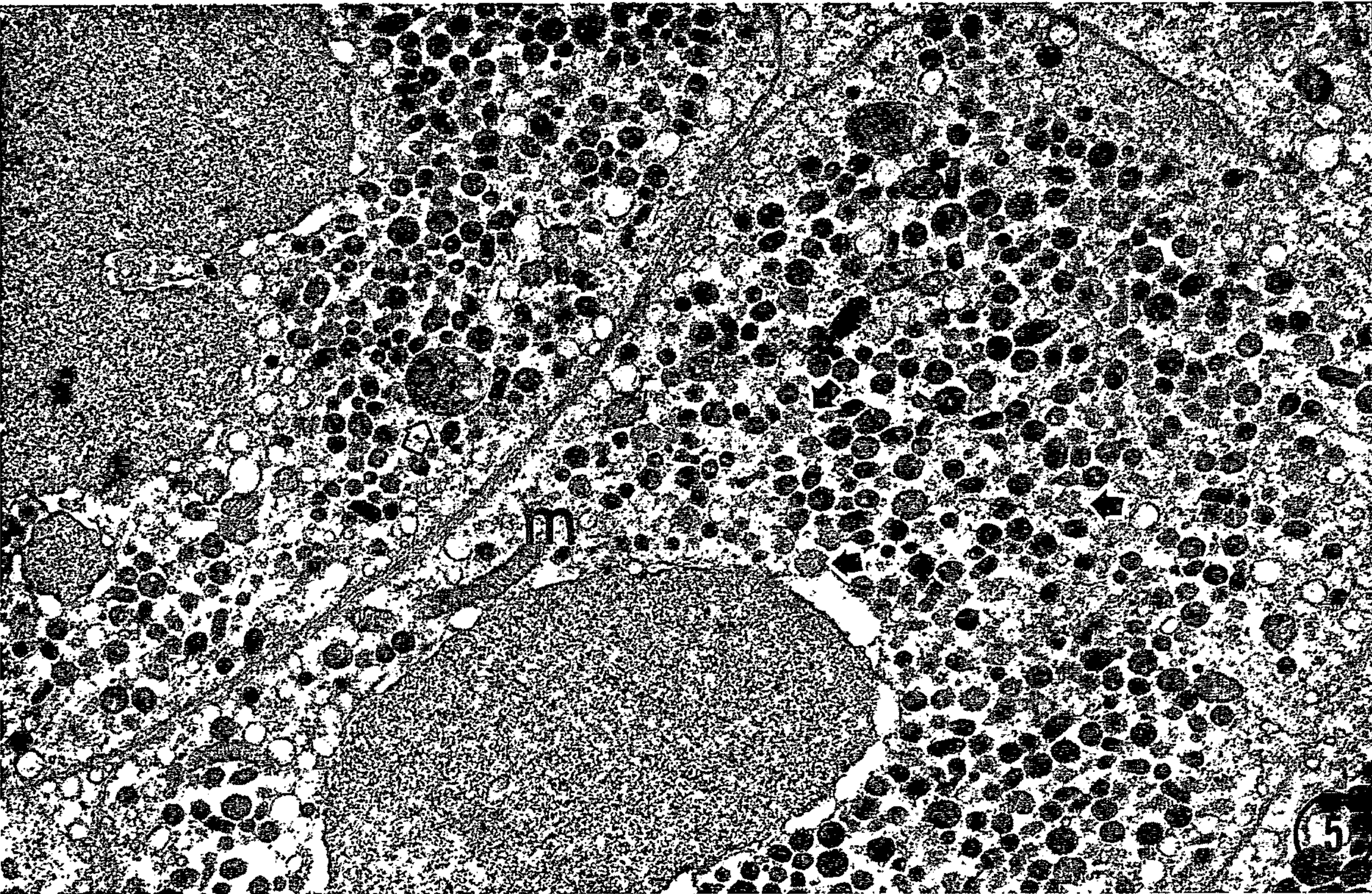

E
G
2

Planche II.






m
5

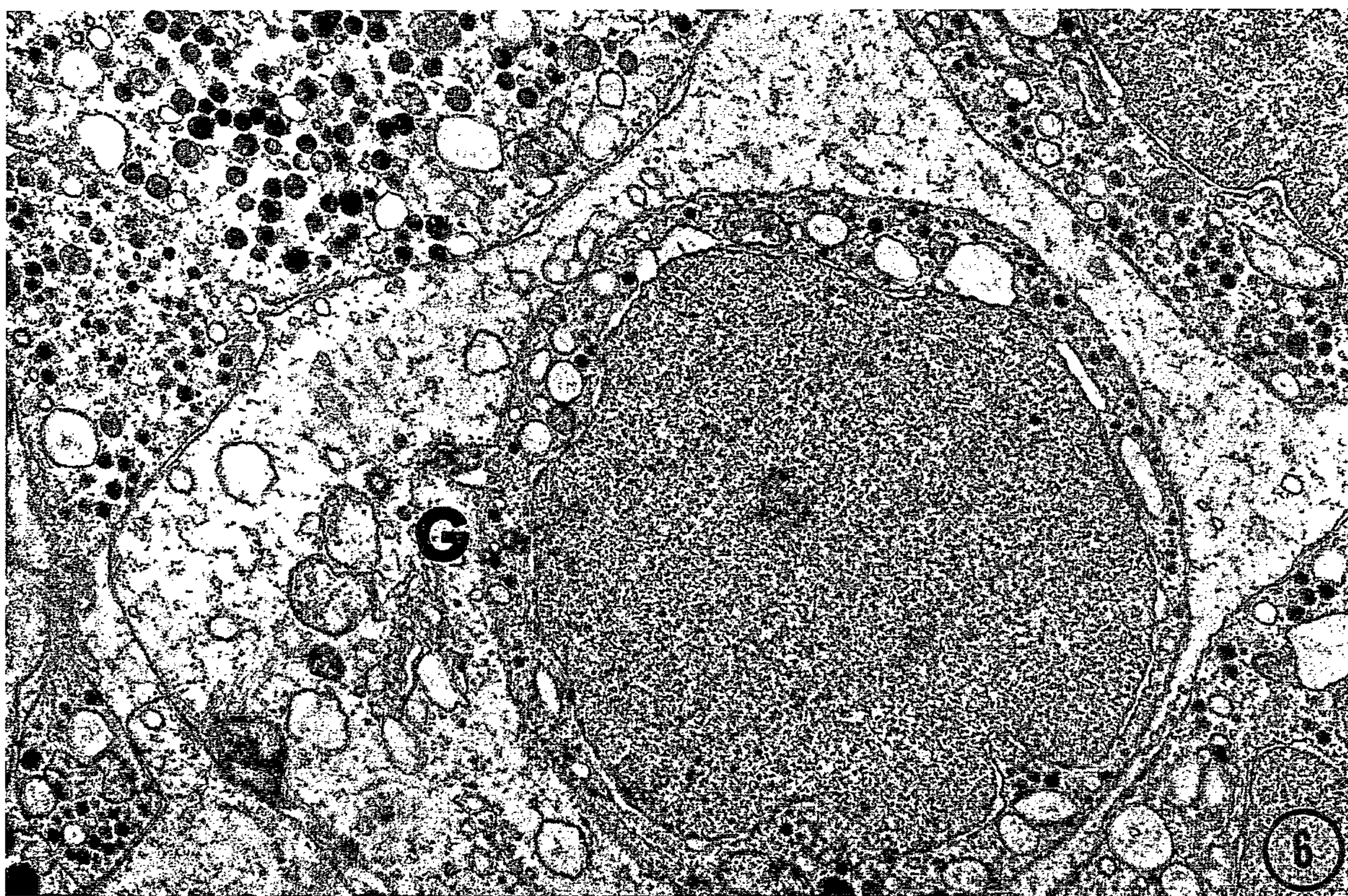

G
6

Fig. 5. — Cellule à granulations glycoprotidiques du type 3. Grains de sécrétion polymorphes. Dans le cytoplasme on distingue des mottes de matériel faiblement osmiophile (flèches noires). Corps osmiophile (flèche claire). *m*, mitochondries (G × 13 750).
Fig. 6. — Cellule chromophobe englobant une cellule du type 2. G, zone de Golgi (G × 13 750).

ce fait les cellules à granulations glycoprotidiques en trois types dont nous donnons les caractéristiques cytologiques.

1. *Type I* (Cellules β de Cordier et Herlant). — Ces cellules, présentes dans l'ensemble de l'hypophyse distale, prennent une teinte amarante après coloration au Cleveland Wolfe. Elles sont PAS positives et se colorent en rouge brique après traitement au PAS-orange G. A la suite d'un passage au permanganate sulfurique l'AF les colore en rouge foncé, le bleu Alcian pH 3 en bleu.

Leurs caractéristiques ultrastructurales sont nettement définies. Elles contiennent des granulations polymorphes dont le diamètre varie entre 100 et 900 mμ. Le contenu des grains est moins osmiophile que celui des grains acidophiles. Les granulations les plus volumineuses, que nous appellons globules, sont peu nombreuses, elles occupent fréquemment la zone périnucléaire. D'après nos résultats obtenus chez d'autres Amphibiens Anoures (Crapaud, Grenouille), certaines de ces grosses formations présentent une activité enzymatique (phosphatasique acide) importante. L'appareil de Golgi est peu développé, il est très souvent périnucléaire. Nous n'avons pas observé de formations ergastoplasmiques typiques dans ces cellules. Dans leur cytoplasme clair on distingue des vacuoles du réticulum endoplasmique du type lisse. Les mitochondries peu nombreuses sont petites et oblongues. Le noyau de forme ovoïde ne présente pas de caractères particuliers (*fig.* 3).

2. *Type II*. — Il s'agit d'une catégorie de cellules présentant une localisation topographique assez stricte (γ de Van Oordt). On les trouve dans le processus antérieur et groupées en amas plus ou moins importants dans la région ventrale au voisinage immédiat des capillaires. Elles sont PAS positives, l'AF sans oxydation les colore intensément sur coupes histologiques, plus faiblement sur coupes semi-fines. Après coloration au bleu Alcian-PAS elles conservent la teinte magenta qui leur est affectée par le PAS.

Au microscope électronique on les distingue des autres types cellulaires par la présence, dans leur cytoplasme, d'un grand nombre de fines granulations. Ces grains sphériques présentent une densité tout aussi importante que les grains des cellules acidophiles. Leur diamètre se situe entre 100 et 220 mμ. Contrairement aux cellules acidophiles décrites antérieurement les cellules du type 2 contiennent fréquemment un ergastoplasme dont les citernes ergastoplasmiques empilées les unes sur les autres sont situées au pôle cellulaire opposé à la lumière du capillaire. Dans certaines cellules l'ergastoplasme prend cependant l'aspect de volumineuses vacuoles à

membrane tapissée de nombreux grains de ribosomes. L'appareil de Golgi présente la structure classique. Le cytoplasme clair est pauvre en grains de Palade libres. Les mitochondries nombreuses sont de grande taille (*fig.* 4).

3. *Type III* (Cellules δ de Herlant). — Sur nos coupes histologiques elles sont PAS positives, faiblement AF positives après oxydation, AF négatives en l'absence d'oxydation, elles prennent le bleu Alcian à pH 3 après passage au permanganate sulfurique. Au Cleveland Wolfe elles se teintent en bleu par le bleu d'aniline.

L'image ultrastructurale de ces cellules est voisine de celle des cellules du type 2. Seule une analyse minutieuse d'un grand nombre d'entre elles nous a permis de les caractériser. Leur cytoplasme contient généralement un nombre moins élevé de granulations que les cellules du type 1. Ces grains sont de forme et d'aspect variés. Leur osmiophilie est moins prononcée que celle des grains de type 2. Le diamètre des granulations varie entre 120 et 250 mμ. D'importantes plages cytoplasmiques de ces cellules sont occupées par un matériel filamenteux faiblement osmiophile. Ces plages semblent résulter de la dispersion du contenu des granules après disparition de leur membrane. Sur nos microphotographies nous observons en effet des stades intermédiaires entre les grains de sécrétion typiques et ces mottes de matériel plus clair. Les mitochondries sont petites. Leur matrice est très dense. Les vésicules du reticulum endoplasmique sont abondantes dans la partie périphérique de la plupart des cellules. L'appareil de Golgi ne présente pas de caractères particuliers. Le noyau est réniforme ou plurilobé. Dans certaines cellules on distingue un ou plusieurs corps osmiophiles volumineux à contenu hétérogène (*fig.* 5).

Cellules chromophobes. — Ces cellules très nombreuses dans la zone du processus antérieur [Charipper et Martorano 1948 ([7])], ont un cytoplasme clair dans lequel on distingue quelques vésicules et quelques grains de Palade. L'appareil de Golgi est formé d'un petit nombre de saccules et de vacuoles. Dans certaines cellules nous avons observé un petit nombre de grains de sécrétion (*fig.* 6).

Conclusion. — Cette étude comparative nous a permis d'associer une ultrastructure bien définie à chacun des types cellulaires déterminés par les méthodes histologiques et cytochimiques classiques.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

([1]) R. Cordier, *C. R. Ass. Anat.*, 79, 1953, p. 484.
([2]) R. Cordier, *Ann. Soc. roy. Zool. Belg.*, 84, 1953, p. 5.
([3]) R. Cordier et M. Herlant, *Ann. Histoch.*, 2, 1957, p. 349.
([4]) J. L. Pasteels et M. Herlant, 1er *Congrès européen d'Anatomie*, Strasbourg, 1960, p. 764.
([5]) P. G. W. J. van Oordt, *Gen. Comp. End.*, 1, n° 104, 1961, p. 364.
([6]) A. Guardabassi et D. Blanchi, *Z. Zellforsch.*, 56, 1962, p. 540.
([7]) H. A. Charipper et I. J. Martorano, *Zoologica*, 33, 1948, p. 157.

(*Laboratoire de Zoologie et d'Embryologie expérimentale de la Faculté des Sciences de Strasbourg, Bas-Rhin.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Activité électrique transmembranaire de vésicules pulsatiles différenciées en culture organotypique par des fragments de l'aire précardiaque de l'embryon de Poulet.* Note (*) de

M. **Georges Le Douarin**, Mlle **Geneviève Obrecht** et M. **Édouard Corabœuf**,

présentée par M. Étienne Wolff.

Des fragments de l'aire cardiaque présomptive de l'embryon de Poulet explantés *in vitro* forment des vésicules pulsatiles. Le rythme des battements et surtout les caractéristiques de l'activité électrique cellulaire diffèrent selon le niveau de l'aire cardiaque auquel le fragment a été prélevé. Les résultats obtenus montrent que les critères électrophysiologiques permettent de mettre en évidence une détermination très précoce des territoires atrial, ventriculaire et bulbaire au niveau de l'aire cardiaque présomptive, avant toute différenciation morphologique.

Dans une Note antérieure [1], nous avons décrit l'activité électrique cellulaire du cœur de l'embryon de Poulet de 3 à 4 jours d'incubation, explanté en culture organotypique selon la méthode de Wolff et Haffen [2]. L'enregistrement de l'activité électrique transmembranaire par la technique des microélectrodes [3] au niveau des différentes parties du cœur nous a permis de distinguer trois types de potentiels d'action caractéristiques de l'atrium, du ventricule et du bulbe.

Les potentialités histogénétiques des différents territoires du blastoderme de Poulet ont permis à Rawles [4] d'établir la localisation des aires présomptives du cœur au stade du prolongement céphalique. Elles occupent à ce stade une situation bilatérale de part et d'autre du prolongement céphalique et du tiers antérieur, environ, de la ligne primitive. On sait par ailleurs que l'aptitude de différents fragments de l'aire présomptive à fournir du tissu cardiaque, ainsi que le rythme des battements, varient avec le niveau du prélèvement [5]. Il semble donc que dès ce stade, l'aire cardiaque présomptive ne soit pas homogène en ce qui concerne ses potentialités histogénétiques. Nous avons cherché s'il était possible de mettre en évidence la détermination des cellules du mésenchyme précardiaque en futures cellules atriales, ventriculaires et bulbaires. Les critères morphologiques n'étant pas applicables aux vésicules pulsatiles formées en culture, nous avons utilisé pour distinguer les types cellulaires les caractéristiques de leurs potentiels d'action.

Matériel et méthodes. — Les blastodermes de Poulet sont prélevés à des stades variant du prolongement céphalique à cinq somites. L'aire précardiaque a été découpée en fragments dont les limites ont été celles utilisées par De Haan [5]. La figure 1 schématise la fragmentation de l'aire précardiaque. Nous distinguons ainsi des niveaux antérieur, moyen et postérieur, et, pour chaque niveau, des fragments droit et gauche qui sont explantés séparément sur le milieu standard de Wolff et Haffen. L'enre-

gistrement de l'activité électrique transmembranaire est effectué par la méthode des microélectrodes fixes [3]. La petite taille des cellules rend difficile l'obtention de potentiels d'action de grande amplitude; toutefois, nous avons pu réussir un nombre suffisant d'enregistrements au niveau des différents fragments définis ci-dessus.

Résultats. — Chaque fragment explanté régularise rapidement ses contours sur le milieu de culture. Il se différencie, en une région variable de l'explant, une vésicule qui devient pulsatile après 24 à 48 h de culture. La survie est très bonne dans les conditions de la culture organotypique et les battements persistent pendant plusieurs jours. Dans un certain nombre de cas, nous avons pu obtenir des enregistrements de l'activité électrique même après 6 à 8 jours de culture. D'une façon générale les

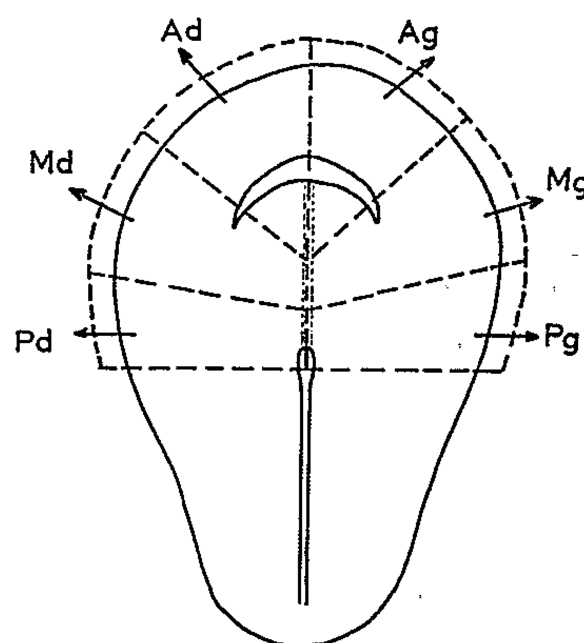


Fig. 1. — Schéma de la fragmentation du blastoderme de Poulet définissant six types d'explants qui sont ensuite cultivés séparément.
Ad, Ag : fragments antérieurs droit et gauche;
Md, Mg : fragments moyens droit et gauche;
Pd, Pg : fragments postérieurs droit et gauche.

rythmes des pulsations sont plus rapides dans les fragments postérieurs que dans les fragments moyens et les fragments antérieurs ont les rythmes les plus lents. Les valeurs moyennes que nous avons obtenues sont respectivement de 34 battements/mn pour les fragments antérieurs, 65 pour les fragments moyens et 77 pour les fragments postérieurs (rythmes comptés à 38°C au deuxième jour de culture).

Les caractéristiques des potentiels d'action permettent de reconnaître trois catégories cellulaires. En effet, nous obtenons des enregistrements très comparables, sinon identiques, aux tracés atriaux, ventriculaires et bulbaires du cœur de l'embryon de 3 jours.

Si l'on considère la durée du potentiel d'action (*fig.* 2), on constate qu'elle varie non seulement avec le rythme des pulsations, ce qui est la règle [6], mais aussi avec la nature du fragment explanté. En se plaçant dans une gamme commune de fréquence des pulsations (45 à 75 par minute),

on s'aperçoit que la répartition des valeurs obtenues pour les trois types de fragments, antérieur, moyen et postérieur, définit trois populations cellulaires. Les potentiels de durée supérieure à 600 ms peuvent être considérés comme de type bulbaire, ceux dont la durée est inférieure à 300 ms sont atriaux et les valeurs intermédiaires correspondent aux potentiels de type ventriculaire.

La morphologie des potentiels d'action confirme ce résultat. La figure 3 reproduit des tracés caractéristiques des divers types de fragment. Pour éliminer l'influence de la fréquence des battements sur la durée du potentiel

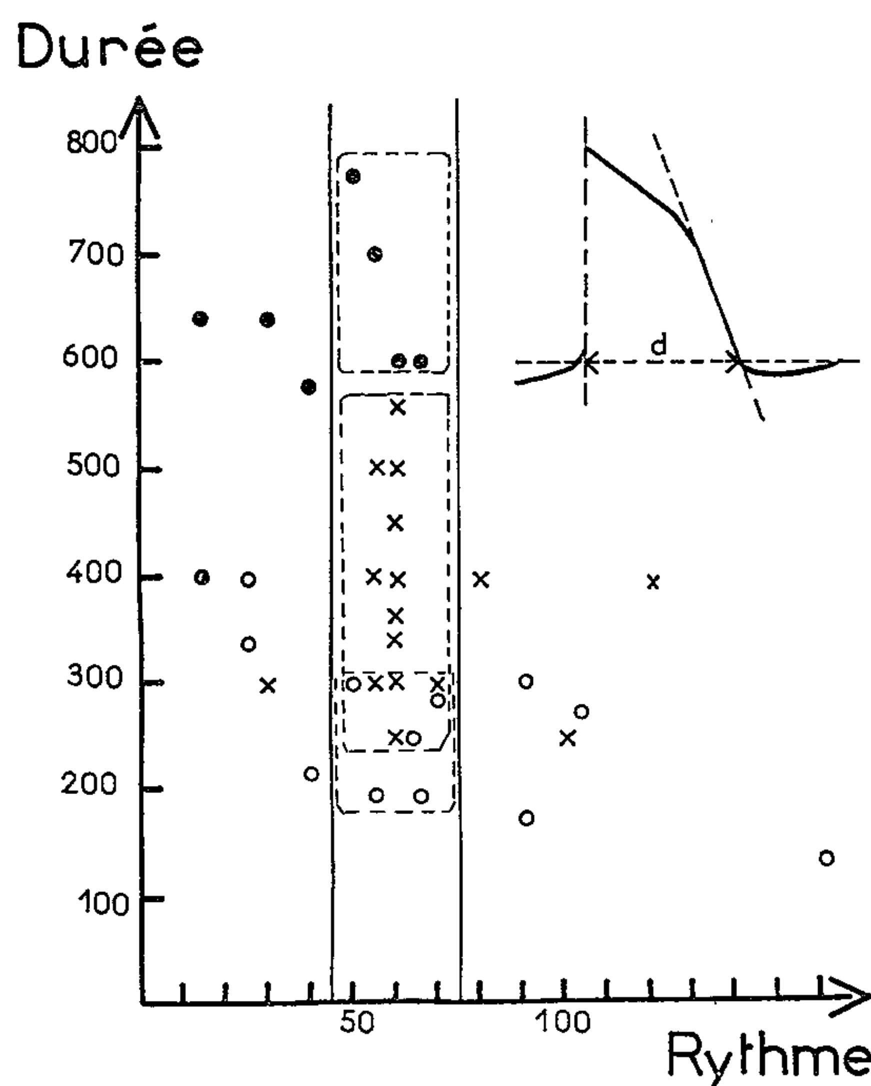


Fig. 2. — Durée du potentiel d'action (en millisecondes) en fonction du rythme des pulsations (par minute) dans les différentes vésicules différenciées en culture.
● fragments antérieurs;
× fragments moyens;
○ fragments postérieurs.
Le schéma en haut et à droite indique la manière dont a été déterminée la durée (*d*) du potentiel d'action.

d'action, on a sélectionné, dans cette figure, des vésicules pulsant à des rythmes égaux. On voit alors clairement que les enregistrements obtenus diffèrent selon qu'on considère la vésicule pulsatile différenciée dans un fragment antérieur (A), moyen (M) ou postérieur (P). Les premiers sont de type bulbaire, avec un plateau important; les seconds sont ventriculaires avec une phase initiale de repolarisation lente, mais moins prolongée que dans le cas précédent; les troisièmes enfin sont typiquement atriaux avec une repolarisation très rapide.

Une remarque doit être faite ici : les tracés — comme le montre la figure 3 — présentent, quel qu'en soit le type, une phase de dépolarisation diastolique. Celle-ci est caractéristique de l'activité des centres d'automatisme, elle est observée chaque fois qu'un fragment de cœur embryonnaire est isolé en culture [(1), (7)].

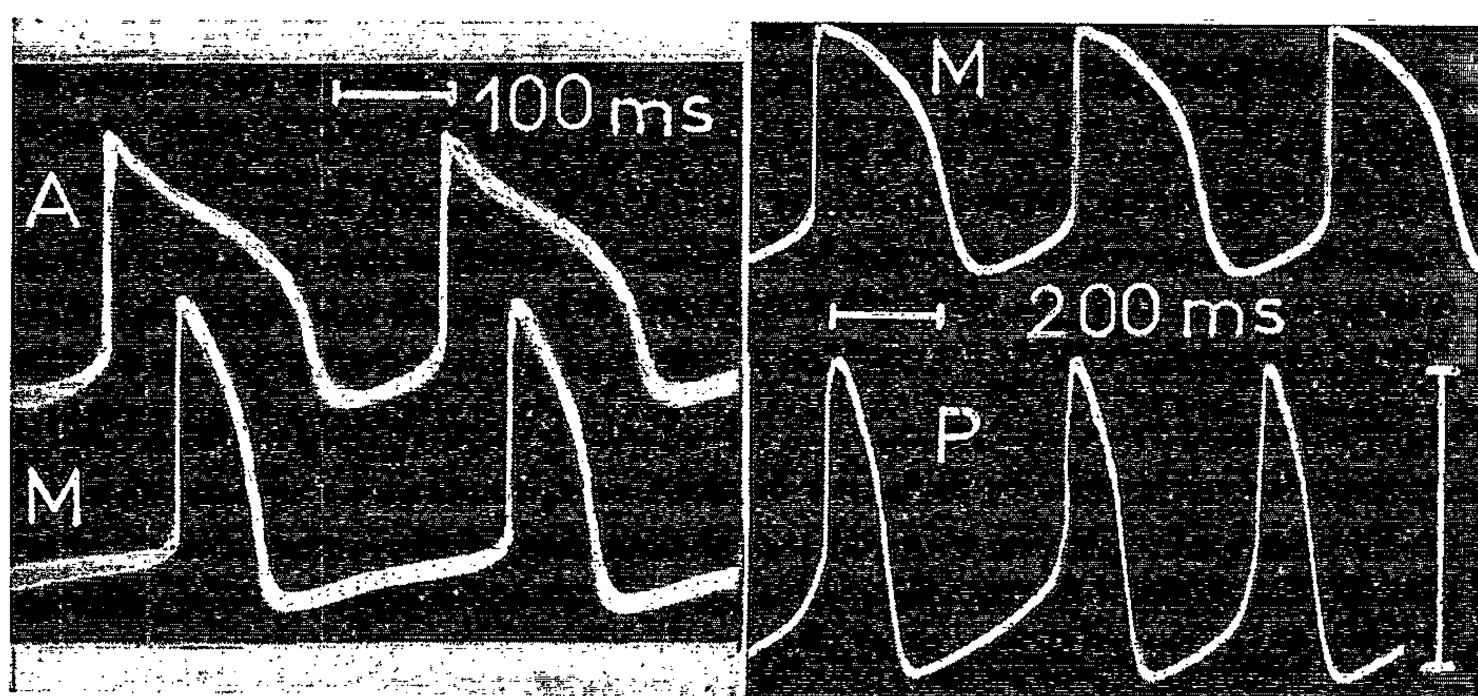


Fig. 3. — Potentiels d'action enregistrés dans les vésicules formées en culture par des fragments antérieur (A), moyens (M) et postérieur (P). Le trait vertical indique 50 mV.

Conclusion. — Les caractères de l'autodifférenciation des différents fragments de l'aire précardiaque permettent donc de préciser que dès le stade du prolongement céphalique cette aire n'est pas homogène. Les territoires atrial, ventriculaire et bulbaire y sont déjà déterminés. Il est évident que la fragmentation de l'aire cardiaque par un procédé microchirurgical ne permet pas de séparer exactement les territoires présomptifs atrial, ventriculaire et bulbaire. Le territoire ventriculaire semble être d'ailleurs le plus étendu, car il est assez fréquent d'observer des potentiels d'action de type ventriculaire dans les vésicules différenciées par les fragments antérieur et postérieur. La ségrégation des territoires atrial, ventriculaire et bulbaire n'en reste pas moins évidente.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) G. Le Douarin, G. Obrecht et E. Coraboeuf, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3911.
(2) Ét. Wolff et K. Haffen, *Texas Report Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.
(3) E. Coraboeuf et S. Weidmann, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 1329-1331.
(4) M. Rawles, *J. Exp. Zool.*, 72, 1936, p. 271-315.
(5) R. L. de Haan, *J. Embryol. Exp. Morph.*, 11, 1963, p. 65-76.
(6) L. A. Woodbury, H. Hecht et A. R. Christopherson, *Amer. J. Physiol.*, 164, 1951, p. 307-318.
(7) G. Obrecht, G. Le Douarin et E. Coraboeuf, *J. Physiol.*, 56, 1964, p. 414-415.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S., 49 bis, avenue de la Belle Gabrielle, Nogent-sur-Marne, Seine et Laboratoire de Physiologie comparée de la Faculté des Sciences d'Orsay.)

PHYSIOLOGIE. — *Stimulation de l'incorporation des acides aminés dans les protéines de réticulocytes de Lapin par la* 5.6-*diméthylbenzimidazolylcobamide-coenzyme.* Note (*) de MM. **François Meyer** et **Jean-Pierre Zalta**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La 5.6-diméthylbenzimidazolylcobamide-coenzyme stimule l'incorporation *in vitro* des acides aminés dans les réticulocytes de Lapin. Cette stimulation ne se produit que sur des réticulocytes intacts et qu'après un contact plus ou moins prolongé de ces cellules avec le coenzyme.

Certains auteurs [(1), (2)] ont décrit l'effet de stimulation de l'incorporation *in vitro* des acides aminés par la 5.6-diméthylbenzimidazolylcobamide-coenzyme (DBC-coenzyme) dans un système acellulaire de synthèse protéique, préparé à partir d'animaux *carencés* en cyanocobalamine. Ils supposent que cette carence se manifeste au niveau des enzymes qui catalysent le transfert aux ribosomes des acides aminés activés et liés au RNA transfert. L'importance d'une telle hypothèse sur un processus aussi fondamental que celui de la synthèse des protéines nous a incité à rechercher si l'effet de stimulation exercé par la DBC-coenzyme était un phénomène général, pouvant être également mis en évidence dans des tissus de sujets *normaux*.

Au cours de nos travaux, nous avons effectivement observé que la DBC-coenzyme peut stimuler l'incorporation *in vitro* des acides aminés dans les protéines cellulaires de réticulocytes de Lapin et de coupes de foie de Rat incubées, et *in vivo* dans les protéines sériques du Rat.

Par contre, il ne nous a pas été possible de montrer, en utilisant différentes conditions expérimentales, un effet direct de la DBC-coenzyme sur l'incorporation des acides aminés dans les protéines d'un système acellulaire constitué par des ribosomes et les enzymes nécessaires provenant d'animaux *non carencés* en cyanocobalamine.

La présente Note est limitée aux résultats concernant les expériences faites sur les réticulocytes de Lapin.

Matériel et méthode. — Les réticulocytes ont été obtenus selon la technique de Borsook (3) en traitant les lapins à la phénylhydrazine. On sépare aisément les réticulocytes et hématies des leucocytes par une série de décantations dans la solution de Earle (4).

L'incubation des réticulocytes est pratiquée dans la solution de Earle en présence d'un mélange complet d'acides aminés non radioactifs sans la leucine et de 0,6 μCi de *l*-leucine marquée uniformément au carbone 14 (655 μCi/mg). On ajoute en outre 10 μM de phosphocréatine par millilitre de milieu d'incubation.

Après incubation des cellules à 37° pendant 30 mn, on procède à la décontamination et à la détermination de la radioactivité de chaque

échantillon suivant la méthode décrite par l'un de nous [5]. Les résultats expérimentaux sont exprimés en nombre de coups par minute enregistrés dans un compteur à fenêtre mince de rendement de 3 %, par milligramme de poids sec d'échantillon, corrigé pour l'autoabsorption (radioactivité spécifique).

La DBC-coenzyme est une préparation dont la pureté, déterminée enzymatiquement et spectrophotométriquement, est de 90 %.

Résultats. — Le tableau I montre que l'effet stimulant du coenzyme ne peut être mis en évidence que par une préincubation des réticulocytes avec celui-ci.

TABLEAU I.

Influence de la préincubation des réticulocytes de Lapin avec du DBC-coenzyme.

Expérience.	Préincubation.	Incorporation de la leucine ^{14}C (c. p. m./mg de poids sec). Avec DBC-coenzyme.	Sans DBC-coenzyme.
I.	0	1063	1062
	1 h à 20°	1370	1110
	20 h à 4°	1550	920
II.	0	890	970
	1 h à 20°	1277	1050
	20 h à 4°	1710	1005

La concentration de la DBC-coenzyme est de $7{,}2.10^{-4}$ dans l'expérience I et de $1{,}5.10^{-4}$ dans l'expérience II.

Les résultats obtenus dans les expériences effectuées n'ont qu'une valeur de démonstration et ne peuvent être considérés comme quantitatifs, car trop variables d'un essai à l'autre. Cependant, au cours d'une même expérience, les résultats montrent des différences nettes entre les taux d'incorporation observés avec la DBC-coenzyme, la cyanocobalamine, l'hydroxocobalamine et le témoin. Pour des concentrations équivalentes, la DBC-coenzyme stimule d'une façon appréciable l'incorporation des acides aminés dans les protéines, tandis que l'action de la cyanocobalamine est négligeable et que celle de l'hydroxocobalamine est peu sensible (tableaux II et III). Il est à noter que la stimulation par la DBC-coenzyme est particulièrement importante pour des concentrations allant de 1,2 à 5.10^{-4} μ mol/ml et que, pour des concentrations plus fortes ou plus faibles, l'effet est moins net.

Discussion. — Bien que variable d'une expérience à l'autre, l'effet de stimulation de l'incorporation *in vitro* des acides aminés dans les protéines de réticulocytes de Lapin par la DBC-coenzyme est indiscutable. Il est remarquable qu'il faille préincuber les cellules intactes avec la coenzyme pour mettre cet effet en évidence. La coenzyme pourrait pénétrer lentement ou son action être différée.

Le mécanisme de cette stimulation reste obscur, car il est impossible de savoir si la DBC-coenzyme est coenzyme d'une enzyme directement

TABLEAU II.

Stimulation de l'incorporation de la leucine ^{14}C dans la fraction TCA insoluble par différentes concentrations de cofacteur. Comparaisons avec la cyanocobalamine.

Expérience.	Substances.	Concentrations.	Incorporation de la leucine ^{14}C (c. m. p./mg de poids sec).
I.	Témoin	—	1 590
	Cyanocobalamine	$2,5.10^{-3}$	1 610
	DBC-coenzyme	2,5 »	2 213
II.	Témoin		1 462
	Cyanocobalamine	5.10^{-4}	1 780
	DBC-coenzyme	5 »	5 701
III.	Témoin		1 303
	Cyanocobalamine	$1,2.10^{-4}$	1 451
	DBC-coenzyme	1,2 »	6 800
IV.	Témoin		1 470
	Cyanocobalamine	5.10^{-5}	1 670
	DBC-coenzyme	5 »	1 910

La cyanocobalamine et la DBC-coenzyme ont été ajoutés 16 h avant l'expérience à des cellules conservées à 4° dans du milieu de Earle; les témoins sont traités de la même façon en l'absence de ces facteurs.

TABLEAU III.

Étude comparative de l'effet de la cyanocobalamine, de l'hydroxocobalamine et de la DBC-coenzyme.

Substances.	Incorporation de la leucine ^{14}C (c. p. m./mg de poids sec). Expérience I.	Expérience II.
Témoin	1 403	1 350
Cyanocobalamine	1 388	1 510
DBC-coenzyme	3 320	5 429
Hydroxocobalamine	1 803	1 550

Les concentrations de cyanocobalamine, d'hydroxocobalamine et de DBC-coenzyme sont de 5.10^{-4} μ mole/ml dans l'expérience I et de $1,2.10^{-4}$ μ mole/ml dans l'expérience II.

impliquée dans la chaîne des réactions de formation des liaisons peptidiques ou bien s'il participe seulement à une réaction dont dépend le maintien de la synthèse protéique dans la cellule intacte.

En effet, dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées, nous n'avons pu mettre en évidence une action de la DBC-coenzyme sur un système acellulaire composé de ribosomes et des enzymes nécessaires, provenant d'animaux carencés ou non en cyanocobalamine, et dont le fonctionnement est pratiquement limité à la formation de liaisons peptidiques dirigées par un RNA messager ou un polynucléotide de synthèse.

Mais, un tel système ne fonctionnant qu'un temps très limité, il est malaisé d'observer sa dépendance vis-à-vis d'un cofacteur si la réaction qui permet de mettre celui-ci en jeu est lente vis-à-vis de la réaction de synthèse protéique.

La nécessité d'une préincubation de la coenzyme avec les cellules intactes pour mettre en évidence l'effet de stimulation de l'incorporation des acides aminés pourrait être interprétée dans ce sens.

En conclusion, les réticulocytes étant le siège d'une synthèse protéique active, en l'occurence celle de l'hémoglobine, la stimulation par la DBC-coenzyme de l'incorporation *in vitro* des acides aminés dans les protéines de ces cellules constitue une forte précomption de stimulation, peut-être indirecte, de la synthèse protéique.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) R. Mehta, S. R. Wagle et B. C. Johnson, *Biochim et Biophys. Acta*, 35, 1959, p. 286.
(2) R. Bhatt, S. R. Wagle et B. C. Johnson, *Proc. Symp. Proteins*, 1960, p. 73.
(3) H. Borsook, C. L. Deasy, A. J. Haagen-Smit, G. Keighley et P. H. Lowy, *J. Biol. Chem.*, 196, 1952, p. 669.
(4) W. R. Earle, *J. Nat. Canc. Inst.*, 4, 1943, p. 164.
(5) J. P. Zalta, *Thèse Doctorat d'État*, Paris, 1961.

(*Laboratoire de Biochimie des Nucléoprotéines,
École des Hautes Études,
Institut de Biologie physico-chimique,
13, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

ACOUSTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Seuils de perception du système sonar du Marsouin* Phocæna phocæna *L., en fonction du diamètre d'un obstacle filiforme.* Note (*) de MM. **René-Guy Busnel**, **Albin Dziedzic** et **Soren Andersen** [1], présentée par M. Maurice Fontaine.

Le Marsouin, par son seul système sonar, est capable d'éviter des obstacles monofils métalliques de 0,35 mm de diamètre, le seuil de perception étant aux environs de 0,2 mm. Dans ce cas, la longueur d'onde du signal est 1500 fois plus grande que le diamètre de l'obstacle. L'ensemble des systèmes optiques et acoustiques n'apporte pas à l'animal, jusqu'à 0,35 mm, d'informations notablement plus précises que le seul système sonar.

Le Marsouin, comme d'autres Delphinidés [(2) à (8)] utilise un système sonar d'écholocation dont nous avons décrit antérieurement quelques-unes des caractéristiques physiques (9). Nous avons étudié son seuil de perception, en mettant l'animal en présence d'obstacles et en mesurant sa capacité d'évitement.

Les expériences ont été faites dans un bassin de 54 m², d'une profondeur de 1,20 m; les obstacles constitués par des fils métalliques; étaient constants dans chaque épreuve; ils étaient de diverses natures (fer, acier, cuivre) et de différents diamètres (entre 0,2 et 4 mm). Au moment de l'expérience, les fils étaient immergés verticalement jusqu'à 3 cm du fond; ils étaient espacés de 1 m les uns des autres, et en quinconce, leur géométrie variant à chaque épreuve; il y avait un total de 30 obstacles. En même temps, on répartissait au hasard quatre gros obstacles, divers, pour modifier la configuration générale du bassin auquel l'animal était habitué, afin qu'il se trouve toujours dans des reliefs nouveaux. Le principal animal étudié était une femelle de 140 cm, pesant 35 kg et n'ayant subi aucun entraînement préalable. Pour les expériences, il était aveuglé avec des coupoles de caoutchouc de 6,5 cm de diamètre [(4), (10)], maintenues en place par la pression extérieure. Les épreuves étaient faites d'abord avec l'animal aveuglé, n'ayant plus à sa disposition que le seul système sonar, et ensuite avec ses deux systèmes d'information visuel et auditif. L'épreuve consistait à observer, pendant une période de 20 mn de nage libre, le nombre d'évitement et de rencontres des obstacles. Elle était renouvellée au total quatre fois, échelonnées sur plusieurs jours. Par épreuve, le nombre total de passages des obstacles était de l'ordre de 300. Le contrôle de la probabilité des rencontres avec les obstacles, entrepris à partir de repères, a montré que sur 1353 passages, l'animal normal a, au hasard, évité 784 fois et accroché 569 fois, soit un rapport accrochage/évitement A/E = 73 %, donc un pourcentage d'évitement de 27 %.

Le bruit de fond global du bassin, dû aux clapotis et aux bruits extérieurs, était de l'ordre de 35 dB réf. 2.10^{-4} baryes. L'intensité des signaux

émis par l'animal est de l'ordre de 70 dB acoustique à 1 m, la durée des impulsions est de l'ordre de 1,2 à 3 ms, la fréquence d'amplitude maximale étant de 2 kHz. La vitesse de répétition des impulsions varie selon la distance de l'animal à l'obstacle et peut atteindre plusieurs centaines d'impulsions par seconde près de la cible. Au cours de toutes les épreuves, l'enregistrement acoustique des signaux a été également entrepris.

Les résultats indiquent que pour les fils métalliques, la seule détection acoustique est efficace pratiquement à 100 % pour les diamètres compris entre 4 et 2,8 mm. Elle se maintient jusqu'à 90 % pour les diamètres compris entre 2,8 et 0,5 mm; elle n'est plus que de 79 % pour le diamètre de 0,35 et atteint 46 % pour 0,2 mm.

L'animal utilisant conjointement deux systèmes, détecte les obstacles à pratiquement 100 % jusqu'à 0,75 mm; 90 % à 0,6 et 0,5 mm, et 79 % à 0,35 et 0,2 mm.

Quelques exemples quantitatifs sont résumés ci-dessous :

Diamètre de l'obstacle (mm).		Évitement (E).	Accrochage (A).	Rapport $\frac{A}{E}$.	Évitement (%).
3,5.	A (*)	694	8	1,15	98,9
	N (*)	706	6	0,85	99,1
1,5.	A	1 147	12	1,05	98,9
	N	792	6	0,75	99,2
0,75.	A	792	42	5,3	94,7
	N	802	19	2,36	97,6
0,5.	A	713	65	9,1	90,9
	N	566	34	6,01	93,9
0,35.	A	785	165	21,02	78,9
	N	694	148	21,3	78,7
0,2.	A	77	38	54,0	46,0
	N	98	22	22,4	77,6

(*) A, animal aveuglé; N, animal normal.

Au cours des expériences, il n'est apparu aucune corrélation entre la nature métallique des fils et la capacité d'évitement de l'animal. Par contre, si l'on utilise un matériel de densité et donc d'impédance acoustique très différente, et proche de celle de l'eau de mer, comme un monofil de nylon transparent, les valeurs expérimentales sont modifiées. On en donnera un exemple, en prenant en considération un diamètre de nylon de 1,5 mm.

	Aveuglé.	Normal
E	455	642
A	116	3
$\frac{A}{E}$	25,5	4,8
%	72,5	95,2

Les nombres montrent que le pourcentage devient comparable à celui qui était obtenu avec un fil métallique de 0,35 mm.

Ces résultats mettent en évidence que le seul système sonar basse fréquence du Marsouin, permet à l'animal de distinguer avec autant de précision qu'avec la somme de ses moyens optiques et acoustiques, des obstacles métalliques filiformes d'un diamètre de 0,35 mm, le seuil de perception acoustique se situant vers 0,2 mm, cette dimension correspondant à environ 1/1500 de la longueur d'onde du signal.

Les caractéristiques physiques du système d'écholocation de cette espèce et la finesse de discrimination acoustique des obstacles ne permettent pas de penser que le principe de ce sonar repose sur la théorie du battement.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) Travaux entrepris à la Station Océanographique Anton Bruun, Strib, Danemark, dépendant du laboratoire d'Acoustique animale de l'École Pratique des Hautes Études, avec l'aide de l'I. N. R. A., du C. N. R. S., de la D. R. M. E. (Contrat n° 64-34092-00-480-75-01), de l'O. T. A. N., de l'O. N. R. (Contrat n° N 62555-3637) et de l'Université de Copenhague.

(2) W. E. SCHEVILL et W. A. WATKINS, *Breviora, Mus. Comp. Zool. Harvard*, 53, 1956, p. 1-15.

(3) W. N. KELLOGG, *J. Acoust. Soc. Amer.*, 31, n° 1, 1959, p. 1-6.

(4) K. S. NORRIS, J. H. PRESCOTT, P. V. ASA-DORIAN et P. PERKINS, *Biol. Bull.*, 120, 2, p. 163-176.

(5) W. E. EVANS et J. H. PRESCOTT, *Zoologica*, 47, n° 3, 1962, p. 121-128.

(6) D. KASANOF, *Sea Frontier*, 8, 1962, p. 135-143.

(7) A. F. MC BRIDE, *Deep Sea Research*, 3, 1956, p. 153-154.

(8) R. G. BUSNEL et A. DZIEDZIC, *Symposium on Marine Cetacean*, Washington, 1963 (sous presse).

(9) R. G. BUSNEL, A. DZIEDZIC et S. ANDERSEN, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2545.

(10) F. G. WOOD, *Mariner*, 12, 1959, p. 5.

(Laboratoire de Physiologie Acoustique, I. N. R. A. Domaine de Vilvert, Jouy-en-Josas, S.-et-O.)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Enregistrement de l'activité unitaire des fibres motrices vagales à destination œsophagienne.* Note (*) de MM. **Michel Dussardier** et **Claude Roman**, présentée par M. Alfred Fessard.

Grâce à une suture nerveuse croisée nerf vague-nerf spinal accessoire, il est possible de faire innerver le muscle mastoïdo-huméral par des fibres nerveuses normalement destinées à l'œsophage. A l'aide d'aiguilles de Bronk, on peut alors recueillir, *chez l'animal éveillé*, l'activité de plusieurs unités motrices réinnervées, ce qui revient à étudier simultanément, en condition chronique, la décharge unitaire de plusieurs motoneurones vagaux. On peut ainsi étudier, d'une manière fine, l'organisation du message moteur responsable du péristaltisme et de l'antipéristaltisme.

Les techniques manométriques, radiologiques, cinéradiographiques, très largement utilisées, ont permis de préciser les caractéristiques essentielles de la motricité œsophagienne [*voir* Ingelfinger ([1])]. Les mécanismes nerveux responsables de l'activité péristaltique restent cependant assez obscurs : sur ce point nos conceptions n'ont guère évolué depuis les expériences princeps de Meltzer [([2]), ([3])]. Cette stagnation s'explique en partie par le manque de travaux relatifs à l'organisation du message moteur vagal : seul Andrew ([4]) a apporté quelques données à ce sujet en utilisant chez le rat anesthésié des méthodes de réception sur le nerf *in situ*.

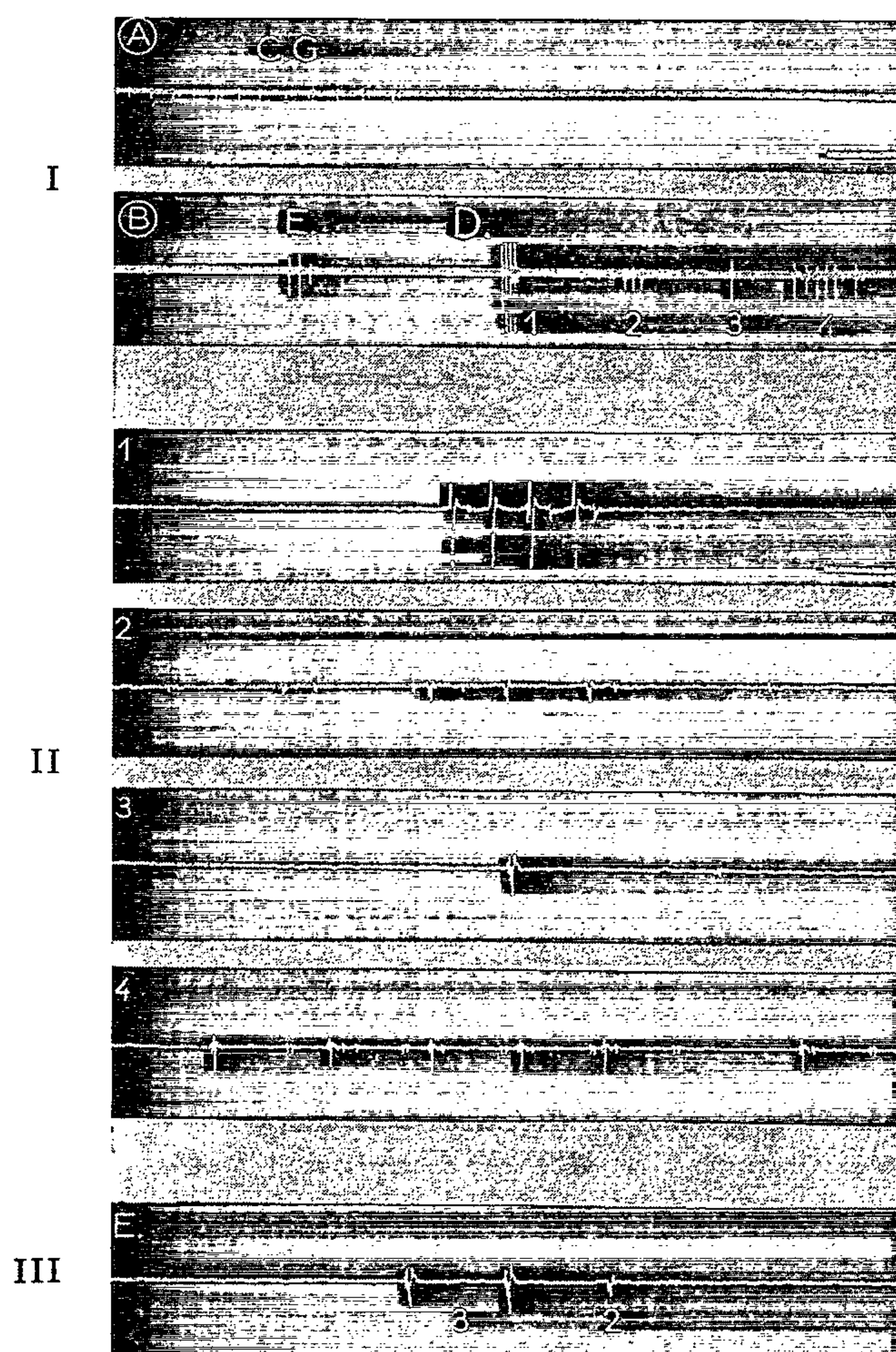
Nous avons entrepris de combler cette lacune en analysant chez l'animal éveillé les décharges unitaires des fibres motrices vagales à destination œsophagienne ([5]). A cette fin, nous avons utilisé une technique initialement mise au point pour étudier la motricité gastrique [([6]), ([7]), ([8])]. Nous voudrions montrer ici les possibilités qu'elle offre dans l'approche d'un nouveau problème.

Techniques. 1. *Principe.* — Nos expériences ont été effectuées sur des moutons ayant subi une suture nerveuse croisée vague-spinal accessoire au niveau de l'atlas gauche : le mastoïdo-huméral et le trapèze sont réinnervés par les fibres nerveuses vagales primitivement destinées à l'œsophage et à divers autres organes. Chez l'animal éveillé, il est alors possible de recueillir, à l'aide d'aiguilles de Bronk, l'activité des unités motrices ainsi formées, ce qui revient à recueillir en condition chronique l'activité unitaire des fibres motrices commandant l'œsophage. Les contractions de cet organe dépendent alors du vague droit demeuré en place.

2. *Enregistrement.* — L'animal éveillé est simplement attaché par un collier dans une stalle. L'électromyogramme (EMG) du mastoïdo-huméral, convenablement amplifié, est envoyé sur un oscillographe cathodique, soit directement, soit après enregistrement préalable sur une bande magnétique. Un ballon enregistreur, introduit dans l'œsophage par la voie nasale,

transmet les variations de pression à un capteur électronique qui les transforme en différences de potentiel. Celles-ci sont alors enregistrées en même temps que l'EMG et de la même façon.

Résultats. — Au niveau des muscles réinnervés, nous avons facilement trouvé des activités EMG liées chronologiquement à la contraction œsophagienne. Leur identification se fait très facilement si l'on enregistre simulta-



Voir commentaires dans le texte.
Étalonnages de temps : en I.A : 500 ms (valable également pour I.B); en II.1 : 500 ms (valable également pour II.2, II.3, II.4 et III).

nément les variations de la pression intra-œsophagienne. En déplaçant à l'intérieur de l'œsophage un ballon enregistreur peu gonflé, on peut en effet trouver une position pour laquelle la décharge apparaît, sur le graphique, contemporaine de l'accident de pression dû au passage de l'onde péristaltique de déglutition.

Un autre critère d'identification nous est fourni par la distension de l'œsophage. Lorsque le ballon, maintenu captif, est suffisamment gonflé,

le segment œsophagien distendu se contracte rythmiquement (ondes secondaires). Si la zone ainsi distendue est celle primitivement innervée par la fibre vagale dont on étudie électromyographiquement l'activité, on note qu'une salve de potentiels précède de peu chacune des contractions.

Il arrive que l'électrode recueille en un même point du muscle des décharges qui accompagnent l'activité de différentes parties de l'œsophage, et même celle d'autres organes (estomac, larynx). Les figures ci-dessus illustrent ce fait.

Les tracés électromyographiques A et B (*fig.* I), obtenus par déroulement du film à vitesse lente, se font suite sans recouvrement. Ils correspondent à une période de temps pendant laquelle se sont produites une contraction gastrique (CG), une éructation [E, (9)], et une déglutition (D). L'EMG, recueilli avec une seule aiguille de Bronk, traduit l'activité de cinq fibres motrices différentes. L'une pulse pendant la contraction gastrique (CG) et nous n'y insisterons pas. Les quatre autres entrent en jeu successivement pendant la déglutition (D) et nous les avons numérotées de 1 à 4 : nous verrons que les unités 2 et 3 déchargent aussi pendant l'éructation (E).

L'individualité des quatre unités motrices numérotées peut être affirmée grâce aux enregistrements de la figure II, obtenus au cours d'une deuxième lecture de la bande magnétique, et qui reprennent en les étalant les quatre phénomènes enregistrés sur la figure I B pendant la déglutition (D). Les potentiels d'action, plus ou moins polyphasiques, donnés par les quatre unités 1, 2, 3 et 4 n'ont pas tous la même forme : il y a manifestement au moins quatre générateurs différents.

D'autres critères du type de ceux décrits plus haut nous permettent d'affirmer que les unités 1 à 4 innervaient primitivement les organes suivants : 1, musculature interne du larynx; 2, œsophage cervical; 3, œsophage thoracique moyen; 4, œsophage thoracique distal. L'ordre de pulsation de ces unités se révèle conforme à la séquence des événements moteurs d'une déglutition : celle-ci débute par des phénomènes pharyngés et laryngés (fermeture de la glotte); elle se poursuit par une contraction péristaltique qui parcourt successivement les différents étages de l'œsophage.

La figure III, qui reprend les potentiels déjà reproduits en E (*fig.* I A), permet de préciser la signification de l'activité EMG discrète qui accompagne l'éructation (E). En la comparant avec la figure II, on voit en effet que l'éructation s'accompagne de l'activité des « unités œsophagiennes » 3 et 2. Mais l'ordre de pulsation est inverse de celui observé pendant la déglutition (3-2 au lieu de 2-3). En d'autres termes, au cours de l'éructation, l'œsophage est le siège d'une contraction antipéristaltique qui naît au-dessus de son extrémité inférieure (« silence » de l'unité 4). L'absence de potentiel correspondant à l'unité 1 nous prouve par ailleurs que le larynx demeure ouvert.

Discussion et Conclusion. — Chez le Mouton la tunique musculaire de l'œsophage est constituée exclusivement par des fibres striées sur lesquelles les fibres vagales vont constituer des plaques motrices ([10]). La contraction péristaltique de déglutition, au cours de laquelle les segments adjacents de l'œsophage se contractent successivement dans un ordre bien déterminé, traduit donc nécessairement la mise en jeu coordonnée des motoneurones vagaux correspondants. Les figures I B et II montrent qu'on peut étudier *directement* la séquence d'activité de ces motoneurones. Les données que nous avons recueillies au cours de l'éructation (*fig.* III) prouvent, de plus, la réalité d'un phénomène contesté : la mise en jeu du même système neuronique dans un ordre inverse, aboutissant à la production d'une activité antipéristaltique.

La nature exacte des mécanismes qui assurent ainsi la mise en jeu coordonnée des motoneurones de l'œsophage n'est pas encore connue. On conçoit cependant que la technique décrite ici permette d'entrer dans l'intimité d'un phénomène qui, relevant de la physiologie neurovégétative, s'inscrit aussi dans le cadre plus général de l'organisation d'un mouvement.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) F. J. Ingelfinger, *Physiol. Rev.*, 38, 1958, p. 533-584.
(2) S. J. Meltzer, *Amer. J. Physiol.*, 2, 1899, p. 266-272.
(3) S. J. Meltzer, *Proc. Soc. exper. Biol. Med.*, 4, 1907, p. 35-37.
(4) B. L. Andrew, *J. Physiol.*, Grande-Bretagne, 134, 1956, p. 729-740.
(5) C. Roman, *Thèse Doctorat en Neurophysiologie* (IIIe cycle), Marseille, 1964 (polycopiée).
(6) M. Dussardier, *J. Physiol., Fr.*, 50, 1958, p. 265-268.
(7) M. Dussardier, *Thèse Doctorat ès sciences*, Paris, 1960, I. N. R. A. édit.
(8) M. Dussardier, *Ann. Biol. anim. Bioch. Biophys.*, 3, 1963, p. 405-425.
(9) L'éructation est fréquente chez les Ruminants en raison de la formation continuelle dans l'estomac de gaz de fermentation. Elle est souvent précédée d'une contraction gastrique.
(10) Sh. Abe, *Archiv. histol. Jap.*, 16, 1959, p. 109-229.

(*Laboratoire de Physiologie générale, Faculté des Sciences de Marseille,* et *Institut de Neurophysiologie et Psychophysiologie du C. N. R. S.*)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Étude électrophysiologique des récepteurs sensibles de l'œsophage thoracique du Chat.* Note (*) de M. **Noël Mei**, présentée par M. Alfred Fessard.

Le fonctionnement des terminaisons nerveuses sensibles de l'œsophage thoracique a pu être étudié en recueillant, au niveau du ganglion plexiforme, l'activité électrique des neurones sensitifs vagaux. Les récepteurs, concentrés aux deux extrémités du thorax, sont pour la plupart à adaptation lente; ils répondent indifféremment à la contraction et à la distension de l'œsophage.

Si le fonctionnement des récepteurs sensibles de l'œsophage cervical est connu [(1), (2)], jusqu'à présent celui des récepteurs de l'œsophage thoracique n'avait fait l'objet d'aucune étude systématique. Seul Iggo (3) avait enregistré l'activité d'une fibre provenant vraisemblablement de la partie basse de l'organe. Le présent travail a un double but : étudier la réponse des récepteurs à diverses stimulations, et préciser leur situation anatomique.

Techniques expérimentales. — Nos expériences ont porté sur 30 chats anesthésiés au nembutal. La technique d'enregistrement que nous avons mise au point a déjà été décrite (4); elle consiste à dériver, à l'aide de microélectrodes, l'activité électrique des cellules sensitives du ganglion plexiforme. La stimulation des récepteurs est effectuée essentiellement au moyen d'un ballonnet fixé à l'extrémité d'un tube de polyéthylène, et introduit par la bouche. Le ballonnet, assez fortement gonflé, est déplacé systématiquement dans l'œsophage jusqu'à ce qu'on recueille des potentiels d'action traduisant la décharge d'un seul neurone. Nous procédons alors à la localisation plus précise du récepteur, en diminuant la distension et en cherchant la position pour laquelle on obtient une réponse maximale : le ballonnet se trouve à ce moment au niveau de la terminaison nerveuse. Nous faisons un repère sur le tube de polyéthylène à la hauteur des incisives du chat; lors d'un examen *post mortem*, il permettra de situer, par rapport à l'insertion des côtes, la position exacte du ballonnet dans l'œsophage, et par conséquent celle du récepteur. Le tube de polyéthylène transmet les variations de la pression intra-œsophagienne à un capteur de pression électronique qui les transforme en différences de potentiel. Ainsi, on peut observer simultanément, sur l'écran d'un oscillographe cathodique à deux voies, le stimulus et la décharge sensitive qu'il a engendrée.

Résultats. — 1. *Localisation des récepteurs.* — Nous avons recueilli l'activité de 33 récepteurs appartenant à l'œsophage thoracique; 13 d'entre eux ont pu être localisés avec précision. La figure 1 montre leur distribution en deux foyers situés l'un dans la partie haute de l'œsophage thoracique (au niveau des trois premières côtes), l'autre dans la partie basse de l'organe (de la septième côte sternale à la première côte asternale).

2. *Œsophage au repos.* — Six récepteurs restaient normalement silencieux. Un récepteur était caractérisé par une activité spontanée irrégulière. Les 26 autres présentaient une décharge qui augmentait, ou le plus souvent apparaissait, à chaque inspiration (*fig.* 2 A). La période d'activité de ces derniers rappelle donc celle des récepteurs pulmonaires d'étirement; elle en diffère néanmoins à deux points de vue : elle est variable avec les récepteurs, et même avec le cycle respiratoire; elle s'achève avant la fin de l'inflation des poumons.

Les récepteurs de l'œsophage répondent généralement d'une façon soutenue à la distension. Trente-et-un récepteurs sur les 33 étudiés étaient

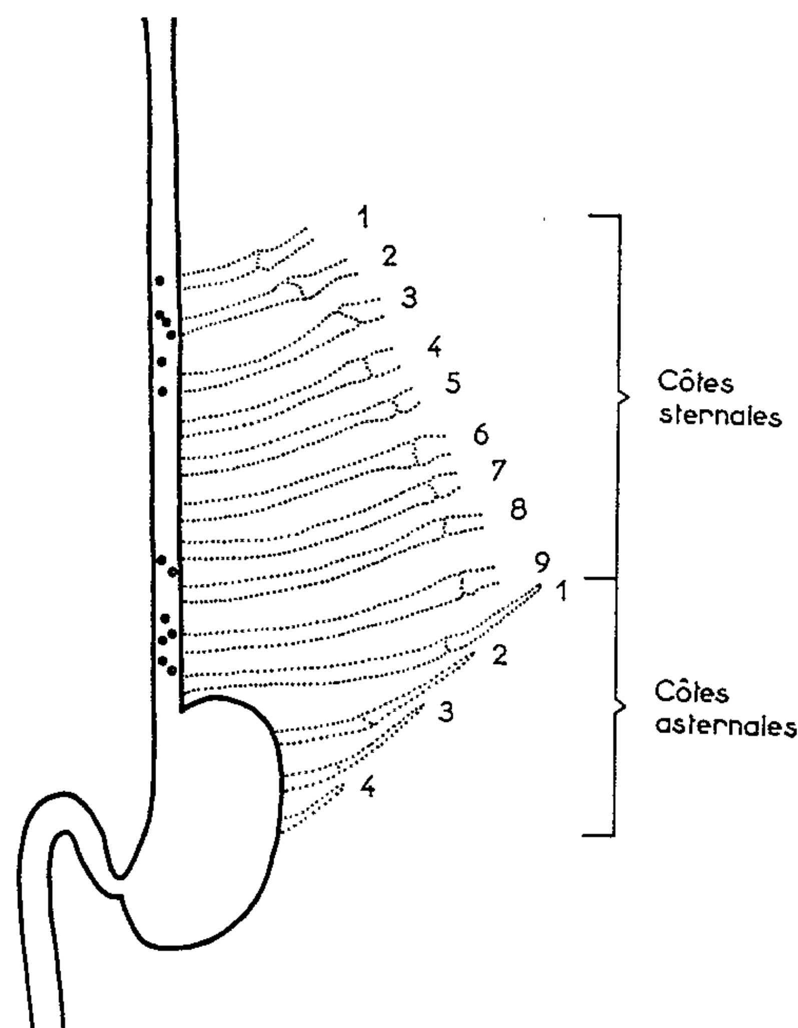


Fig. 1. — Localisation des récepteurs dans l'œsophage thoracique. Chaque point représente un récepteur. Noter la concentration des terminaisons nerveuses sensibles aux deux extrémités de l'œsophage thoracique.

en effet stimulés par une distension faible, et présentaient une décharge régulière (*fig.* 2 A). La fréquence des influx était fonction du degré de distension de l'œsophage jusqu'à une certaine limite (4 à 6 ml d'air) à partir de laquelle elle n'augmentait pratiquement plus.

Les deux autres récepteurs, normalement silencieux, n'étaient activés que par de fortes distensions (6 ml d'air); ils répondaient au début et à la fin de la stimulation. Cet effet « on-off » est bien visible sur la figure 2 B.

3. *Activité des récepteurs œsophagiens au cours d'une déglutition ou d'une contraction de l'œsophage provoquée par stimulation vagale.* — Deux récepteurs ont pu être activés soit par une contraction œsophagienne provoquée par l'excitation électrique du vague homolatéral, soit par une déglutition à vide déclenchée en stimulant mécaniquement le pharynx. Dans les deux

cas la réponse des récepteurs apparaissait comparable : une brève salve de un à trois potentiels se produisait à chaque contraction (*fig.* 2 C).

4. *Vitesse de conduction des fibres afférentes d'origine œsophagienne.* — Nous avons calculé la vitesse de conduction de sept fibres œsophagiennes. Les valeurs trouvées pour cinq d'entre elles variaient entre 6 et 8 m/s; les deux dernières fibres présentaient une vitesse de conduction très différente des autres : 1 et 14 m/s.

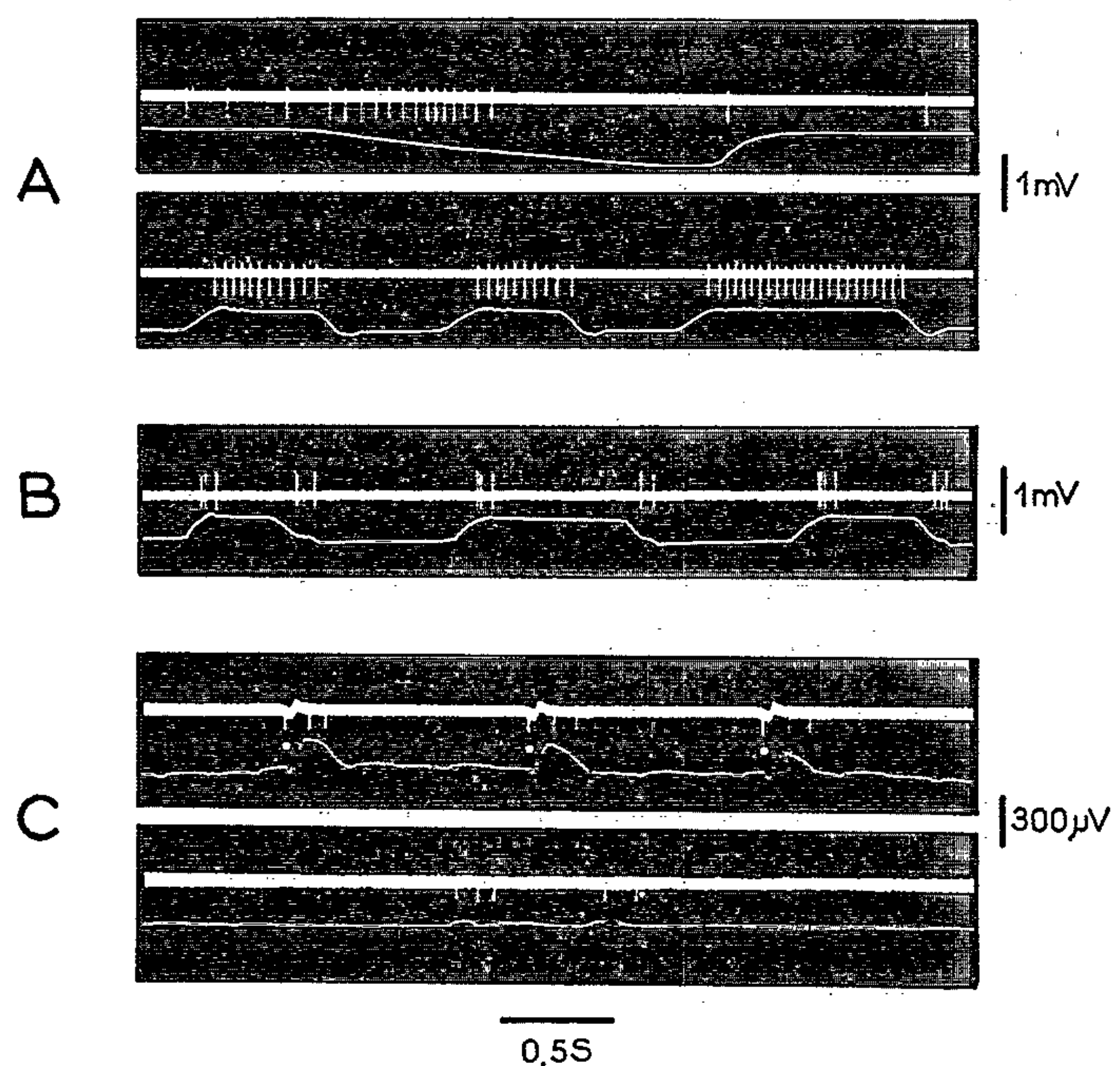


Fig. 2. — Activité électrique des neurones sensitifs.
A. Récepteur à adaptation lente de l'œsophage thoracique.
Photo du haut : influence de la respiration. L'activité de base est maximale au début de l'inspiration (déflexion vers le bas du pneumogramme).
Photo du bas : activité produite par la distension de l'œsophage (déflexion vers le haut du tracé de pression intra-œsophagienne).
B. Récepteur à effet « on-off » activé par la distension de l'œsophage.
C. Récepteur répondant par une brève décharge à la contraction œsophagienne.
Photo du haut : contraction produite par la stimulation du vague cervical. Le point blanc situe l'artefact de stimulation.
Photo du bas : ce même récepteur a été stimulé au cours d'une déglutition.

Discussion. — La plupart des récepteurs de l'œsophage thoracique que nous avons étudiés étaient caractérisés par une activité de base synchrone de la respiration. Elle est certainement due à l'étirement de l'œsophage, et nous ne pouvons pas affirmer qu'elle se présenterait de la même manière dans des conditions physiologiques normales. Selon toute vraisemblance, elle doit être exacerbée chez l'animal anesthésié au nembutal en raison de la profondeur des mouvements respiratoires.

L'extrémité orale de l'œsophage thoracique, constituée par des fibres musculaires striées, et l'extrémité aborale, pourvue uniquement de fibres

lisses, ont en commun de posséder une importante innervation sensitive. L'abondance de celle-ci au niveau de la partie supérieure de l'œsophage thoracique est surprenante *a priori*; elle pourrait cependant expliquer la facilité avec laquelle le péristaltisme secondaire est obtenu dans cette région ([5]). Quant à l'existence de nombreux récepteurs dans la partie basse de l'œsophage, elle est en accord avec les données histologiques qui soulignent l'extrême richesse en terminaisons motrices et sensitives de cette zone, qu'on doit considérer comme un sphincter [*voir* ([6])].

Les deux récepteurs répondant par un effet « on-off » à de fortes distensions sont-ils bien des récepteurs œsophagiens? On peut imaginer, en effet, que des récepteurs pulmonaires à adaptation rapide, sensibles normalement à l'inflation et à la déflation forcées des poumons, sont susceptibles d'être activés par des distensions de l'œsophage assez fortes pour déformer localement le tissu pulmonaire. Le fait que nous n'ayons jamais obtenu jusqu'à présent une activation comparable des récepteurs reconnus avec certitude pour être pulmonaires rend cependant cette hypothèse peu plausible.

(*) Séance du 21 décembre 1964.
(1) B. L. ANDREW, *J. Physiol.*, 135, 1957, p. 54-55.
(2) T. SUMI, *Arch. ges. Physiol.*, 278, 1964, p. 464-477.
(3) A. IGGO, *Quart. J. Physiol.*, 42, 1957, p. 130-141.
(4) N. MEI, *Ann. Biol. anim. Bioch. Biophys.*, 2, 1962, p. 361-364.
(5) K. HWANG, *J. appl. Physiol.*, 6, 1954, p. 781-796.
(6) F. J. INGELFINGER, *Physiol. Rev.*, 38, 1958, p. 533-584.

(*Institut de Neurophysiologie et Psychophysiologie du C. N. R. S., Département de Neurophysiologie végétative* et *Laboratoire de Physiologie générale de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Hypophysectomie suivant de peu l'ovo-implantation chez la Ratte; maintien de la gestation grâce à de faibles doses de gonadotropine chorionique humaine ou de gonadotropine sérique de jument gravide.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Alloiteau** et Mlle **Jacqueline Bouhours**, présentée par M. Robert Courrier.

Pourvu qu'il y ait de jeunes nidations, ces gonadotropines, données à faibles doses, maintiennent fonctionnels les corps jaunes de la Ratte. C'est probablement en suscitant la sécrétion d'un œstrogène qu'elles rendent efficace un facteur placentaire qui, à lui seul, n'est pas lutéotrope.

Passé le 11e jour de la gestation (le bouchon vaginal désigne le 1er jour), l'hypophyse n'est plus indispensable; auparavant, l'hypophysectomie interrompt la gestation; deux moyens classiques évitent alors l'avortement, d'une part la progestérone, d'autre part une prolactine (lutéotropine, LTH) hypophysaire ou placentaire qui maintient fonctionnels les corps jaunes (CJ). Une Note précédente [1] a proposé un troisième moyen, l'œstradiol. Chez la Ratte intacte, cette hormone est, même à doses minimes, nocive pour les nidations entre les 7e et 12e jours. Mais des doses liminaires partiellement abortives peuvent, en l'absence d'hypophyse, maintenir fonctionnels les CJ, donc la gestation. Cet effet « lutéotrope » fait défaut chez la Ratte pseudogestante hypophysectomisée, car il exige la présence de nidations, même toutes récentes. L'hypophysectomie au 7e jour [2] a montré qu'il existe un facteur placentaire précoce (FPP) incapable de maintenir la sécrétion de progestérone, mais conservant aux CJ un état de santé qui leur permettra de redevenir fonctionnels, lorsque, vers le 12e jour, apparaîtra la LTH placentaire. Quelle que soit la nature du FPP (LTH en petite quantité ? ou principe différent ?) il est tentant de l'identifier au facteur placentaire qui, aidé de l'œstradiol, assure, entre les 8e et 12e jours, le maintien fonctionnel des CJ chez la Ratte gestante hypophysectomisée [1].

Chez la Ratte non gestante hypophysectomisée, des injections d'hormone chorionique humaine (HCG) [3] ou de gonadotropine sérique de jument gravide (PMSG) provoquent l'œstrus vaginal; cet indice de sécrétion œstrogénique fait toutefois défaut si les ovaires ne portent pas de CJ [3]. Cette action de HCG a été mise à profit pour obtenir l'implantation des œufs restés libres chez la Ratte gestante hypophysectomisée recevant des injections de progestérone [4].

Il nous a paru intéressant de rechercher si l'œstrogène sécrété en réponse à HCG ou à PMSG pourrait, comme l'œstrogène injecté, maintenir la gestation chez la Ratte hypophysectomisée peu de temps après la nidation.

Il convient de rappeler que HCG et PMSG peuvent être abortives et qu'on ne leur reconnaît aucune vertu lutéotrope directe chez la Ratte.

MATÉRIEL ET MÉTHODES. — Les rattes, de souche Holtzman, reçoivent HCG (Roussel ou Endopancrine) ou PMSG (Endopancrine) chaque jour du 7e jour au 13e jour inclus, par voie sous-cutanée, dans 0,5 ml de sérum physiologique. L'hypophysectomie a toujours été faite le 8e jour et seulement chez des rattes porteuses de nidations. On vérifie les nidations le 11e ou le 12e jour et, si elles sont belles, on conserve l'animal jusqu'au 15e jour en général. Toute intervention est suivie de l'injection de 0,75 mg de cortisone. La vacuité de la selle turcique est contrôlée à la loupe binoculaire.

RÉSULTATS. — 1° *Détermination chez la Ratte intacte des doses maximales de HCG et de PMSG compatibles avec la poursuite de la gestation.* — Pour HCG, quatre rattes ayant reçu 4 U. I. avaient avorté au 14e jour; à la même date, sur huit femelles ayant reçu 2 U. I., cinq avaient avorté, deux portaient des dissociations fœto-placentaires, une avait de belles nidations. La dose de 1 U. I. n'a pas perturbé la gestation chez quatre femelles.

Pour PMSG, 2 U. I. ont fait avorter au 14e jour les quatre femelles qui l'ont reçue. Sur les sept ayant reçu 1 U. I. deux seulement n'avortent pas.

2° *Maintien de la gestation avec HCG ou PMSG chez la Ratte hypophysectomisée.* — *a. Avec HCG :* 1 U. I. a permis cinq fois sur cinq un maintien excellent au 15e jour. Avec 0,5 U. I., sur sept femelles, une seule a avorté le 12e jour, les six autres auront des nidations superbes au 15e. Les six femelles traitées avec 0,25 U. I. de HCG ont toutes avorté avant le 12e jour.

b. Avec PMSG : 0,5 U. I. a maintenu de très belles nidations au 15e jour chez les six femelles qui l'ont reçue. Mais la dose de 0,25 U. I. est insuffisante; six femelles l'ont reçue : au 11e jour, quatre ont de belles nidations; au 15e jour, deux seulement en ont encore.

3° *Aux doses assurant la poursuite de la gestation chez l'hypophysectomisée ni HCG ni PMSG ne maintiennent fonctionnels les CJ pseudogestatifs après hypophysectomie.* — Les effets de HCG et de PMSG variant selon la dose, la voie d'injection, la date et la durée du traitement, il convient de rechercher si, aux doses définies par l'expérience précédente, ces substances ne seraient pas des lutéotropines vraies, c'est-à-dire aptes à maintenir, après hypophysectomie, les CJ de la Ratte pseudogestante, de la même façon qu'elles maintiennent ceux des femelles gestantes.

Des femelles sont rendues pseudogestantes par stimulation mécanique du col utérin le jour de l'œstrus (1er jour). Elles reçoivent HCG ou PMSG du 7e au 11e jour; l'hypophyse est enlevée le 8e; du 8e au 11e jour, instillations vaginales quotidiennes de 0,5 μg d'œstradiol (dans 0,05 ml d'huile de sésame). Aussi bien les sept rattes ayant reçu HCG (1 U. I. par jour) que les cinq rattes ayant reçu PMSG (0,5 U. I. par jour) ont, au 12e jour, un vagin fortement kératinisé.

Toutes les femelles gestantes qui ont reçu des traitements identiques (six pour HCG et sept pour PMSG) portent au 12ᵉ jour de très belles nidations; leurs vagins sont toujours mucifiés.

Le maintien fonctionnel des CJ par HCG ou par PMSG exige donc la présence de jeunes nidations. L'identité des traitements chez gestantes et pseudogestantes exclut toute contestation liée à l'intervention de l'œstradiol vaginal; donné seul, celui-ci a, en effet, maintenu la gestation deux fois sur six.

COMMENTAIRES. — Si le maintien possible de la gestation de la Ratte par HCG ou PMSG est resté inaperçu, cela doit tenir à ce que, à des doses à peine supérieures aux doses minimales favorables, ces substances deviennent abortives.

Où et comment agissent HCG et PMSG ? Il n'est pas sûr, mais il paraît probable qu'elles suscitent la sécrétion par l'ovaire d'un œstrogène dont le rôle bénéfique a été démontré [1]. Mais quelle est la structure ovarienne stimulée ?

Des doses quotidiennes de 15 U. I. ayant toujours laissé le vagin au repos chez des hypophysectomisées sans CJ, ce qui confirme les résultats de Greep [3], il apparaît que les doses de 0,5 U. I. n'ont pas dû, dans nos expériences, stimuler l'appareil folliculaire; ceci doit être plus vrai encore lorsque cet appareil a subi une involution après une hypophysectomie datant de plusieurs jours comme dans l'expérience suivante : le jour du bouchon vaginal, cinq rattes subissent un transfert de l'hypophyse sous la capsule rénale; elles nident grâce à une injection sous-cutanée de 0,2 μg d'œstradiol faite de 5 à 7 jours plus tard; trois jours après cette injection et un jour avant l'ablation du greffon qui supprime toute source de LTH hypophysaire, commence un traitement quotidien de 1 U. I. de HCG. Les gestations sont toutes maintenues.

L'appareil folliculaire semblant devoir être mis hors de cause, restent les CJ et le tissu interstitiel ?

Il est possible que HCG ou PMSG stimulent le CJ (même non fonctionnel) à produire un œstrogène ou plutôt un androgène qui serait converti *in situ* en œstrogène [5].

Quant au tissu interstitiel, on sait que HCG et PMSG peuvent le stimuler intensément chez l'hypophysectomisée [6]; de nature androgénique, la sécrétion de ce tissu maintient-elle la gestation de la même façon que la testostérone injectée, c'est-à-dire, non pas en tant qu'androgène, mais parce qu'elle est convertie en œstrogène par les CJ ?

Les résultats qu'on doit à HCG et à PMSG, hormones étrangères à la Ratte, ont-ils une signification physiologique ? Chez la Ratte pseudogestante, entre les 7ᵉ et 11ᵉ jours, le vagin mucifié indique une certaine production d'œstrogène; celle-ci fait défaut chez la Ratte gestante hypophysectomisée, même maintenue avec LTH [7]. Dans la production d'œstro-

gène chez la pseudogestante intacte entre les 7e et 11e jours, il est vraisemblable qu'un principe lutéinisant (LH ou ICSH) joue un rôle important. Des expériences simples devraient dire si LH peut, en coopération avec le FPP, maintenir les CJ de la Ratte gestante sans hypophyse entre les 7e et 11e jours. S'il en était ainsi, la sécrétion de LH, à cette période, pourrait apparaître comme un relais utile, sinon indispensable, entre la prolactine hypophysaire et la prolactine placentaire.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) J.-J. ALLOITEAU et J. BOUHOURS, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4141.
(2) J.-J. ALLOITEAU, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 2009.
(3) R. O. GREEP, *Endocrinology*, 23, 1938, p. 154.
(4) J.-J. ALLOITEAU, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1348.
(5) J.-J. ALLOITEAU et G. ACKER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1566.
(6) K. PONSE, *Rapports de la IIIe Réunion des endocrinologistes de langue française*, Masson, Paris, 1955.
(7) J.-J. ALLOITEAU, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 1153.

(Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France, Paris.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude cytologique de greffes hypophysaires ectopiques chez le Canard Mâle* [1]. Note (*) de Mme **Andrée Tixier-Vidal**, MM. **Ivan Assenmacher** et **Jean-Dominique Bayle**, présentée par M. Robert Courrier.

Des autogreffes hypophysaires ectopiques chez le Canard mâle, prélevées après un délai post-opératoire de 7 à 11 semaines et pendant la saison sexuelle, sont examinées en microscopie optique et électronique. Qautre types cellulaires sont préservés : les cellules à prolactine, les cellules à LH, les cellules corticotropes, les cellules κ (MSH ?). Trois types cellulaires sont involués et rarement identifiables : les cellules à TSH, à FSH et α (STH ?).

Nous avons récemment rapporté les répercussions endocriniennes de la greffe hypophysaire ectopique chez le Canard mâle [2]. 35 sujets ont été hypophysectomisés et greffés de leur propre hypophyse sous la capsule rénale (autogreffe); des homogreffes ont été réalisées dans un petit nombre de cas. Nous rappellerons l'essentiel des résultats recueillis chez des sujets sacrifiés dans un délai de 5 à 17 jours après l'opération. Le poids corporel redevient normal au 60e jour. Le testicule est de type hypophysectomie dès 14 jours. Les thyroïdes, atrophiques à 14 jours sont subnormales à 60 jours. Les surrénales, hypotrophiques à 14 jours, le demeurent au terme de l'expérience. Une mue généralisée est observée dans 84, 6 % des cas chez les sujets sacrifiés au-delà de 14 jours. Nous rapportons ici les résultats de l'étude cytologique de ces greffons hypophysaires. Il n'existe aucune étude de ce type chez des Oiseaux. Seuls, Ma et Nalbandov [3] signalent que l'autogreffe hypophysaire chez le Poulet en croissance a un aspect cytologique normal.

Nos observations portent sur 17 greffons prélevés aux mois d'avril et de mai, après un délai post opératoire de 7 à 11 semaines. Douze d'entre eux ont été soumis à l'étude cytologique au microscope optique (Fixateur : Bouin-Hollande sublimé. Coloration : tétrachrome de Herlant, PAS orange G, bleu alcian PAS, bleu de méthasol-PAS, vert de méthyle-pyronine). Cinq autres ont été préparés en vue de l'étude au microscope électronique (fixation : glutaraldéhyde à 4 % + tampon de Millonig, puis acide osmique à 2 % + tampon de Millonig; inclusion : araldite).

1. Histologie des greffons. — *a. Autogreffes* (9). — La greffe richement vascularisée, bien délimitée, a la forme d'une lentille elliptique aplatie à la surface du rein. Le volume de huit greffons a été apprécié quantitativement par une méthode planimétrique et comparé à celui de deux hypophyses normales prélevées à la même période et mesurées dans les mêmes conditions. Suivant les individus le volume du greffon représente 1/5 à 1/10 d'une hypophyse normale.

b. Homogreffes (3). — La greffe présente un aspect diffus et couvre une zone plus étendue de la surface du rein. Elle forme des grappes de

lobules sphériques séparés par du tissu conjonctif, et dont le volume total est difficile à apprécier.

2. Étude cytologique. — Seules les autogreffes méritent une étude cytologique. Les homogreffes ne comportent que des cellules indifférenciées où les mitoses sont fréquentes.

a. Microscopie optique. — Les techniques cytologiques utilisées nous ont permis antérieurement de définir dans l'hypophyse du Canard mâle sept types cellulaires dont la localisation topographique et la signification fonctionnelle respective ont été établies ([4]). Ce sont, dans le lobe caudal, les cellules gonadotropes à LH et les cellules α (somatotropes ?), dans le lobe céphalique, les cellules gonadotropes à FSH, les cellules à prolactine, les cellules à ACTH et les cellules $\varkappa$ (MSH ?). Les cellules thyréotropes sont régulièrement réparties dans les deux lobes.

Le greffon comprend deux zones chromophiles, périphériques, l'une à la face externe, l'autre à la face interne, juxtarénale. Le centre, quoique bien vascularisé, est composé de cellules indifférenciées.

Seuls quatre types chromophiles peuvent être identifiés dans ces greffons : les cellules à LH et les cellules à prolactine très nombreuses, les cellules à ACTH et les cellules à MSH moins fréquentes. Les cellules à LH sont très nettement PAS-positives et chromophiles; elles semblent stocker leurs granulations. Les cellules à prolactine ont une érythrosinophilie très variable. Les cellules corticotropes ont un aspect fonctionnel normal, mais sont peu fréquentes. Les cellules à MSH sont toujours très actives, plus ou moins dégranulées, mais leur abondance varie beaucoup avec les individus.

La localisation de ces types chromophiles dans le greffon semble se faire suivant un schéma constant pour tous les individus. Les cellules à prolactine et les cellules à LH prédominent dans la zone externe et sont plus rares dans la zone juxtarénale. Les cellules corticotropes sont exclusivement localisées dans la zone juxtarénale. Seules les cellules à MSH sont irrégulièrement réparties dans les deux zones mais semblent plus actives dans la zone externe. Ce schéma ne présente aucun rapport avec les localisations topographiques initiales dans l'hypophyse *in situ.* Ceci suggère l'existence probable, soit de migrations cellulaires, soit plutôt de redifférenciations cellulaires. Des recherches en cours tentent d'élucider ce problème.

b. Microscopie électronique. — Les caractères ultrastructuraux des types cellulaires de l'hypophyse du Canard mâle ont été définis récemment ([5]). L'examen des greffons au microscope électronique apporte les précisions suivantes aux données établies en microscopie optique :

1° Les cellules à prolactine sont très nombreuses; leur état fonctionnel varie de la forme riche en grains à la forme pauvre en grains, mais dont l'appareil de Golgi et l'ergastoplasme sont très développés. Elles présentent donc tous les signes d'une excrétion intense.

2° Les cellules à LH sont en état de réplétion et ne présentent aucun signe d'excrétion.

3° Les cellules corticotropes, chez les animaux soumis à un traumatisme avant l'autopsie, présentent des images d'excrétion intense.

4° Les cellules de la zone centrale, bien que vivantes, sont dépourvues des caractères ultrastructuraux distinctifs permettant de les identifier.

En conclusion, les autogreffes d'hypophyses sont caractérisées par l'abondance et la forte activité des cellules à prolactine, l'abondance des cellules à LH, mais le stockage de leurs granulations, le maintien d'une certaine fraction de cellules corticotropes et l'hyperactivité des cellules à MSH, quoique peu abondantes. Les cellules à TSH, à FSH et à STH sont involuées, rarement identifiables.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mmes Denise Lescanne et Renée Picart, aides biologistes du C. N. R. S.

(2) I. Assenmacher et J. D. Bayle, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3848.

(3) *In* A. V. Nalbandov, *Advances in Neuroendocrinology*, University of Illinois Press Urbana, 1963, p. 306-311.

(4) M. Herlant, A. Tixier-Vidal, J. Benoit et I. Assenmacher, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2936.

(5) A. Tixier-Vidal, Mémoire à paraître en 1965.

(*Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France, Paris* et *Laboratoire de Physiologie animale, Faculté des Sciences de Montpellier.*)

BIOLOGIE. — *Action de quelques hormones sur l'incubation d'hippocampes mâles normaux, ou castrés, ou hypophysectomisés.* Note (*) de M. **Jean-Paul Boisseau**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La testostérone, l'œstradiol et la pregnéninolone provoquent chez les Hippocampes mâles, soit normaux, soit castrés, des troubles de l'incubation semblables à ceux déterminés par hypophysectomie. La progestérone est sans effet sur l'incubation des mâles normaux, mais la perturbe chez les castrés. L'hypophysectomie n'entraîne plus de perturbations de l'incubation, lorsque les animaux opérés reçoivent de la progestérone; les perturbations subsistent, en revanche, après traitement par la testostérone ou l'œstradiol. L'incubation, par conséquent, est contrôlée par des hormones de type progestatif.

1. Des injections (2 à 10) de propionate de testostérone, de benzoate d'œstradiol et de progestérone, en solution huileuse, ont été faites à des mâles incubants, soit normaux, soit castrés, à raison respectivement de 1,25 mg, 25 μg et 250 μg par injection. Les résultats sont les suivants :

a. Testostérone. — Si l'expérience débute avant le 11e jour de l'incubation chez les mâles normaux, avant le 16e jour chez les mâles castrés, elle déclenche après quelques jours (entre 3 et 11) une ou plusieurs parturitions prématurées. D'autre part, un certain nombre d'alevins naissant au 21e jour présentent des déficiences comparables à celles obtenues par hypophysectomie. Si l'injection est faite après le 11e jour chez les mâles normaux, après le 16e chez les mâles castrés, elle reste sans effets notables.

b. Œstradiol. — Si l'expérience débute avant le 9e jour de l'incubation chez les mâles normaux, et avant le 11e jour chez les mâles castrés, les résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus avec la testostérone. De la même façon, les injections restent sans effets sur l'incubation après le 9e jour chez les normaux et le 11e chez les castrés.

c. Progestérone. — Chez les mâles incubants normaux, quelle que soit la date du début des injections (entre le 4e et le 16e jour de l'incubation), elles restent sans aucun effet : l'incubation se déroule normalement.

En revanche, chez les castrés, toute injection faite avant le 12e jour entraîne des parturitions prématurées et des anomalies du développement semblables à celles obtenues dans les mêmes conditions par la testostérone et l'œstradiol.

2. Des mâles incubants, soit normaux, soit castrés, sont maintenus dans de l'eau de mer contenant 5 mg de pregnéninolone par litre. A partir du 3e ou 4e jour après le début de l'expérience tous les individus présentent des émissions prématurées d'embryons chez lesquels on constate des anomalies du développement. En général, tous les embryons sont expulsés avant le délai normal (21e jour).

3. J'ai montré [1] que l'hypophysectomie, à condition d'intervenir avant les derniers jours de l'incubation, la perturbe gravement; 26 mâles, hypophysectomisés avant la date critique, ont été traités de la façon suivante :

a. Onze ont reçu chacun quatre injections de 1,25 mg de propionate de testostérone en solution huileuse. Des parturitions prématurées successives ont apparu entre le 2e et le 9e jour suivant le début de l'expérience, la première étant d'autant plus tardive que l'intervention a été plus précoce. Le développement embryonnaire est en général normal pour la plupart des embryons, certains présentent cependant des anomalies ou des retards de développement.

b. Sept ont reçu quatre injections de 25 μg de benzoate d'œstradiol en solution huileuse. Les résultats sont semblables à ceux obtenus avec la testostérone : émissions prématurées d'embryons partiellement mal formés, se succédant entre le 3e et le 9e jour après le début de l'expérience.

c. Huit ont reçu chacun 250 μg de progestérone. Dans tous ces cas, les animaux hypophyséoprives ont continué leur incubation et effectué leur parturition de façon parfaitement normale.

En conclusion. — *a.* A condition d'agir au début de l'incubation, la pregnéninolone, moins activement la testostérone, plus faiblement encore l'œstradiol provoquent chez les mâles, soit normaux, soit castrés, des troubles de l'incubation et du développement rappelant ceux observés après l'hypophysectomie.

b. La progestérone reste sans effets sur l'incubation des mâles normaux.

c. Les mâles castrés sont beaucoup plus sensibles à l'action des hormones et le restent plus longtemps que les mâles normaux. Encore que l'ablation du testicule semble intervenir de manière spécifique, il n'est pas impossible que leur grande sensibilité résulte aussi de leur traumatisation chirurgicale.

d. Chez les hypophyséoprives, la testostérone et l'œstradiol n'empêchent pas l'apparition des troubles de l'incubation. En revanche, l'action normalisante de la progestérone montre que chez l'Hippocampe le maintien et l'aboutissement de l'incubation sont subordonnés jusqu'à son 15e jour à l'action d'un (ou de) corps progestatifs. L'incapacité de la testostérone à normaliser l'incubation des hypophyséoprives confirme, en outre, dans une certaine mesure, les résultats de la castration, résultats qui impliquent, en même temps que ce (ou ces) corps de type progestatif ont une origine autre que testiculaire.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

[1] *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4839.

(*Laboratoire d'Anatomie comparée de la Faculté des Sciences de Bordeaux* et *Institut de Biologie marine, rue du Professeur-Jolyet, Arcachon, Gironde.*)

BIOLOGIE. — *Détermination par cytophotométrie de la teneur en acides désoxyribonucléiques des noyaux de la glande de Lœwenthal de rats albinos à différents âges.* Note (*) de M. **Claude Desaive**, présentée par M. Robert Courrier.

Avec l'âge, des classes de noyaux à teneur en DNA élevée apparaissent dans les glandes de Lowenthal du Rat mâle normal : le nombre de noyaux polyploïdes du point de vue des DNA (tétra-, octo- et même hexadécaploïdes) augmente progressivement alors que l'activité mitotique dans ce tissu devient pratiquement nulle. Les noyaux polyploïdes sont capables de se diviser par mitose.

Toutes les publications relatives à la glande de Lœwenthal du Rat (glande lacrymale susparotidienne située un peu en avant de la racine de l'oreille) font mention de l'extraordinaire polymorphisme nucléaire de ce parenchyme, élément principal du dimorphisme sexuel de la glande [(1), (2), etc.]; ce polymorphisme s'accentue au cours du vieillissement [(2), (3)]. Depuis les études caryométriques de Collin et Florentin [(4), (5), (6)] puis de Teir (7), on sait que des noyaux de volume de plus en plus grand apparaissent avec l'âge; ils se répartissent en quatre classes dont les moyennes respectives sont entre elles comme la série 1-2-4-8. Dans une Note précédente (8), nous avons établi par cytophotométrie après réaction de Feulgen que dans la glande de Lœwenthal du Rat adulte, il existe de même quatre classes de noyaux dont les teneurs moyennes en DNA sont di-, tétra- octo- ou hexadécaploïdes.

Dans le présent travail, nous avons étudié par les techniques décrites précédemment (8) la teneur en DNA des noyaux de cette glande chez des rats mâles âgés respectivement de 8, 17, 22, 30, 50, 90, 110 jours, 1 et 2 ans. Pour chaque stade étudié, des « empreintes » ont été réalisées à partir de glandes de Lœwenthal de trois animaux différents. Pour chaque animal, nous avons dosé les DNA dans une centaine de noyaux pris au hasard. Dans ce tissu, le pourcentage de cellules plurinucléées augmente avec l'âge; ici, nous n'avons pas calculé la quantité totale de DNA par cellule plurinucléée, mais nous avons considéré les noyaux individuellement. Nous nous proposons de compléter ces observations en étudiant systématiquement des cellules plurinucléées pour déterminer la répartition des DNA entre les divers noyaux.

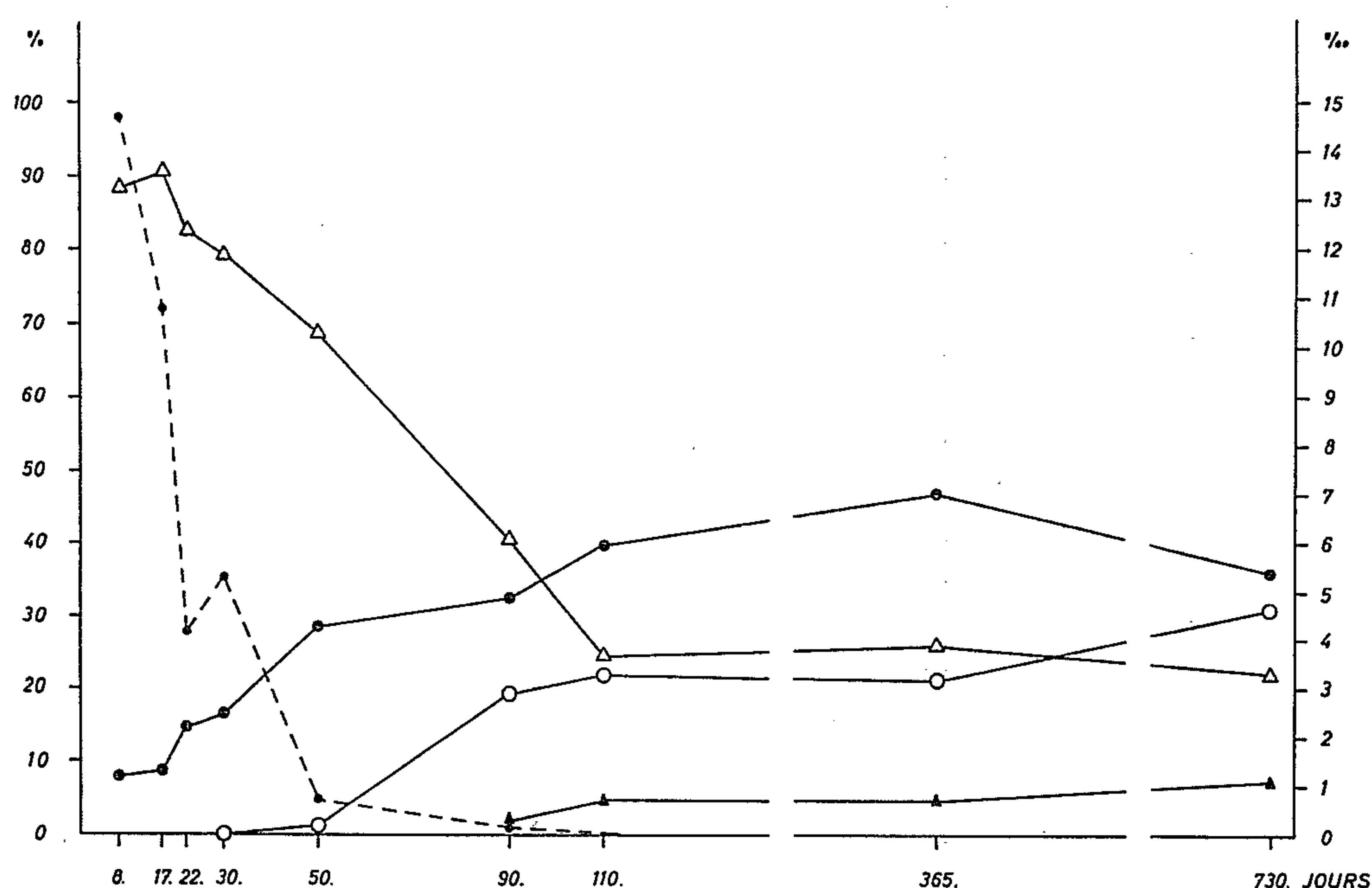
De plus, nous avons procédé à une étude caryométrique (100 à 300 noyaux mesurés au micromètre chez chaque animal), au dosage cytophotométrique des DNA dans des mitoses par la technique des deux longueurs d'ondes et au calcul des index mitotiques dans les mêmes glandes que celles qui ont servi aux dosages des DNA.

Chez les rats de 8 jours (*voir* figure), les noyaux de la glande de Lœwenthal se groupent en deux classes distinctes du point de vue de leur teneur

en DNA : ces classes correspondent à des noyaux di- et tétraploïdes; on rencontre 8 % de noyaux de la seconde classe.

Aux 17e et 18e jours, les résultats sont pratiquement les mêmes qu'au premier stade étudié. Mais vers le 22e jour, le pourcentage de noyaux tétraploïdes est de 15, c'est-à-dire qu'il a pratiquement doublé.

Le 30e jour, on observe peu de modifications dans la répartition des classes nucléaires mais, dès le 50e jour, on note, outre une forte augmentation de la fréquence des noyaux tétraploïdes, l'apparition d'une troi-



Étude cytophotométrique des DNA après réaction de Feulgen
et activité mitotique dans la glande de Lœwenthal du Rat mâle.

En abscisses : l'âge des animaux.

En ordonnées : pourcentage des noyaux correspondant à chacune des classes. L'échelle située à droite dans la figure indique l'activité mitotique pour 1000 cellules.

△ noyaux diploïdes;
● noyaux tétraploïdes;
○ noyaux octoploïdes;
▲ noyaux hexadécaploïdes;
– – – – activité mitotique.

sième classe, octoploïde. Le 90e jour, les pourcentages de noyaux tétra- et octoploïdes ont continué à s'accroître et l'on décèle pour la première fois la présence de noyaux hexadécaploïdes (4e classe).

Aux stades 110 jours, 1 et 2 ans, on retrouve les quatre classes nucléaires; les noyaux diploïdes ne représentent plus que 25 % de la population, les autres noyaux étant polyploïdes. Dans ce tissu, alors que la répartition des classes nucléaires se modifie nettement, l'activité mitotique diminue très rapidement pour être pratiquement nulle à partir du 90e jour. Pour

chaque stade étudié, tous les résultats obtenus chez chacun des trois animaux sont bien concordants.

De nos mesures caryométriques, il ressort que la taille des noyaux s'accroît au fur et à mesure que leur teneur en DNA augmente.

Des dosages cytophotométriques de figures mitotiques, en cours actuellement, indiquent que dans les premiers jours de la vie on ne rencontre que des métaphases tétraploïdes mais que, à 50 jours, il existe des métaphases octoploïdes; cela indique donc que les noyaux polyploïdes peuvent se diviser par mitose.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) M. Gabe, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 223.

(2) M. Baquiche, *Thèse Biol. et Chim. méd.*, Université de Genève, n° 5, 1957, 84 pages.

(3) R. Walker, *Anat. Rec.*, 132, 1958, p. 49.

(4) R. Collin et P. Florentin, *Comptes rendus*, 191, 1930, p. 444.

(5) R. Collin et P. Florentin, *C. R. Assoc. Anat.*, 25, 1930, p. 93.

(6) R. Collin et P. Florentin, *C. R. Soc. Biol.*, 104, 1930, p. 1279.

(7) H. Teir, *Acta pathol. scand.*, suppl. LVIII, 1944.

(8) Cl. Desaive, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 176.

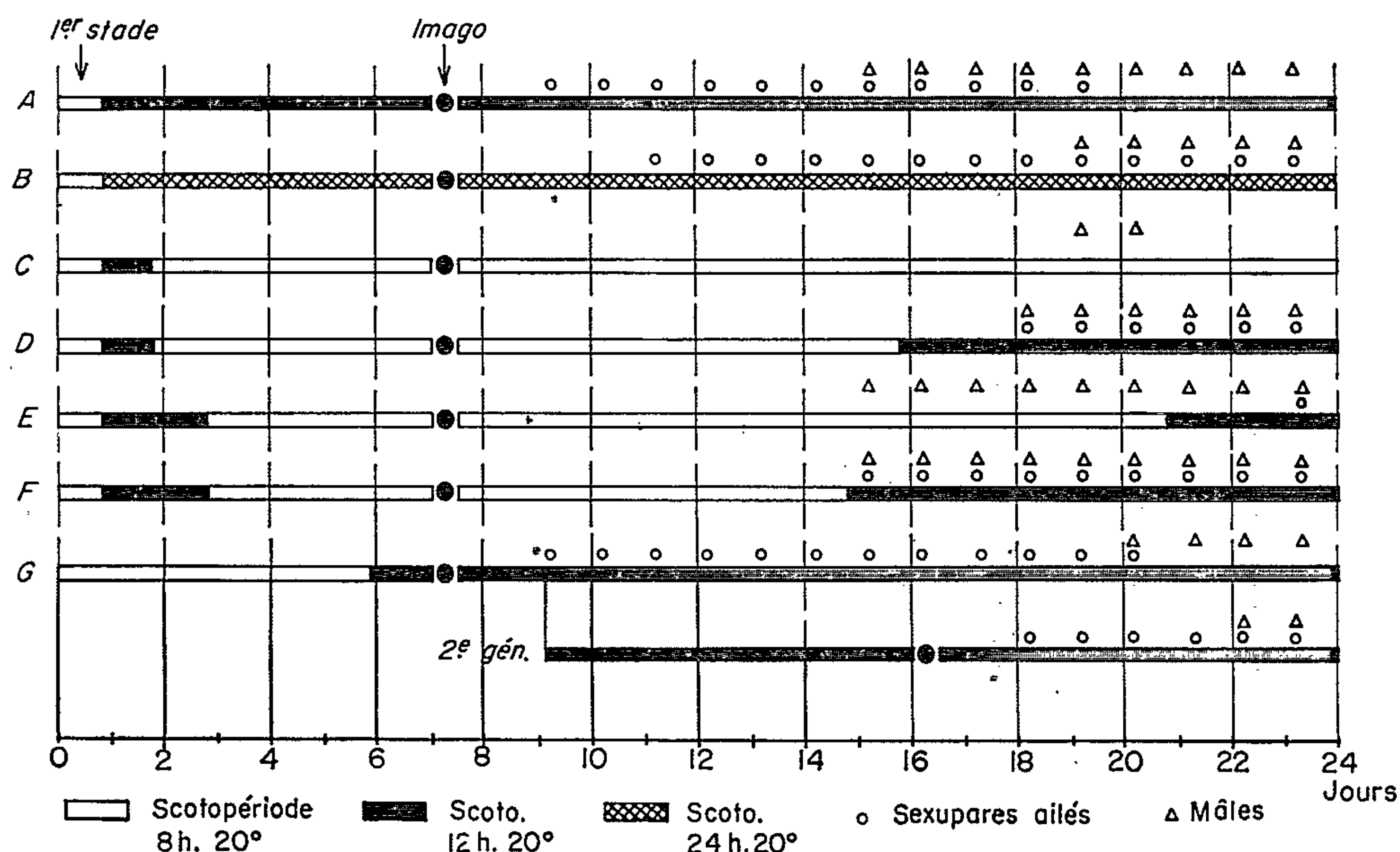
(*Institut d'Histologie, Université de Liège, 20, rue de Pitteurs, Liège, Belgique.*)

BIOLOGIE. — *Facteurs conditionnant l'apparition des mâles chez l'Aphide* Dysaphis plantaginea *Pass.* (*Homoptères*, Aphididæ). Note (*) de M. **Lucien Bonnemaison**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'exposition de virginipares aptères à une seule scotopériode de 12 h suffit à provoquer la production des mâles 14 à 18 jours plus tard, mais il n'est pas possible d'obtenir des mâles avant le 4e ou le 5e jour suivant la mue imaginale.

Nous avons indiqué dans une Note précédente (1) que les virginipares aptères élevés en groupe à la température de 20° engendrent des sexupares ailés à la suite d'une exposition à trois ou quatre scotopériodes de 12 h ou du maintien à l'obscurité permanente pendant 8 à 11 jours.

En automne, des virginipares aptères élevés dès la naissance à 20° et sous une scotopériode de 8 h puis, dès la mue imaginale, à 20° et sous une scotopériode de 12 h, engendrent, en règle générale, des aptères en mélange avec des sexupares ailés pendant les sept premiers jours de reproduction, exclusivement des sexupares ailés du 8e au 14e jour, puis des sexupares ailés et des mâles, et enfin, uniquement des mâles à partir du 14e au 18e jour de reproduction.



L'effet de groupe n'accélère pas la naissance des mâles et n'augmente pas leur proportion.

Des larves au 1er ou au 4e stade provenant d'une souche élevée à 20° et sous une scotopériode de 8 h ont été élevées à une température constante de 20° et soumises à diverses scotopériodes (*fig.* 1). Sous une scotopériode

de 12 h les mâles naissent, d'une façon générale, après la 17e ou 18e, parfois dès la 15e et exceptionnellement la 14e scotopériode (lot A). Les mâles apparaissent beaucoup plus rarement dans la descendance des Pucerons exposés à l'obscurité permanente : les premiers mâles n'ont été observés que le 19e jour (lot B).

Des larves au premier stade exposées à deux et même à une seule scotopériode de 12 h, puis à une scotopériode de 8 h engendrent des mâles entre le 15e et le 18e jour après le début de l'expérience (lots C et D). En soumettant ultérieurement les géniteurs à une scotopériode de 12 h il est possible d'obtenir des sexupares ailés bien après la naissance des mâles (lot E), les premiers n'étant engendrés que lorsque leur mère a été soumise à trois ou quatre scotopériodes de 12 h ([2]) consécutives ou séparées par un long intervalle (lots D, E, F).

Des Pucerons exposés à plusieurs scotopériodes de 12 h et à 20° à partir du 1er ou du 4e stade larvaire, puis à une scotopériode de 12 h et à 24° produisent des mâles dans les mêmes délais que les Pucerons soumis en permanence à une scotopériode de 12 h et à une température de 20°.

Les mâles ne sont pas engendrés dans les premiers jours de la reproduction même si le temps écoulé entre l'exposition des mères ou grand'mères est supérieur à 14-15 jours : ils n'ont été obtenus que 5 à 8 jours, exceptionnellement 4 jours après la mue imaginale (2e génération du lot G).

Quelles que soient les conditions expérimentales, la naissance des mâles est précédée de troubles physiologiques qui se manifestent par une brusque diminution de la fécondité.

(*) Séance du 9 décembre 1964.
(1) L. Bonnemaison, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1663.
(2) L. Bonnemaison, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1768.

(*Station Centrale de Zoologie agricole, I. N. R. A., route de Saint-Cyr, Versailles, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE CELLULAIRE. — *Accumulation de protéines nouvellement synthétisées dans l'appareil de Golgi du neurone; étude radioautographique en microscopie électronique.* Note (*) de M. Bernard Droz, présentée par M. Robert Courrier.

Après injection de leucine -^{3}H à des rats, la réaction radioautographique apparaît d'abord sur les corps de Nissl des neurones (15 mn), puis sur l'appareil de Golgi (30 mn). On en déduit que, dans les neurones, les protéines synthétisées dans les corps de Nissl migrent et s'accumulent dans l'appareil de Golgi.

L'utilisation de la radioautographie, après administration d'un acide aminé marqué, a permis de démontrer dans les cellules nerveuses l'existence d'une *synthèse* protéique intense et d'une *migration* cellulifuge des protéines dans les axones ([6]).

Or, dans les cellules qui élaborent le collagène [([2]), ([11]), ([12])], les enzymes pancréatiques [([3]), ([4]), ([14]), ([15]), ([16])] et la thyroglobuline ([9]), les résultats radioautographiques indiquent que les protéines néoformées s'accumulent et se concentrent dans l'appareil de Golgi.

Le but de cette Note est de décider si l'appareil de Golgi joue un rôle dans l'élaboration des protéines du neurone ou si, au contraire, comme l'ont prétendu Bunge et Bunge ([1]), la participation de l'appareil de Golgi peut être exclue.

Nous avons pensé que la radioautographie combinée à la microscopie électronique devait permettre de répondre à cette question.

1. *Matériel et méthode.* — Une injection intrapéritonéale de DL-leucine-4,5 ^{3}H (activité spécifique : 5 000 mCi/mM) a été administrée à des rats de 40 g à raison de 4 mCi par animal. Les animaux ont été

Explication des Figures.

Planche I.

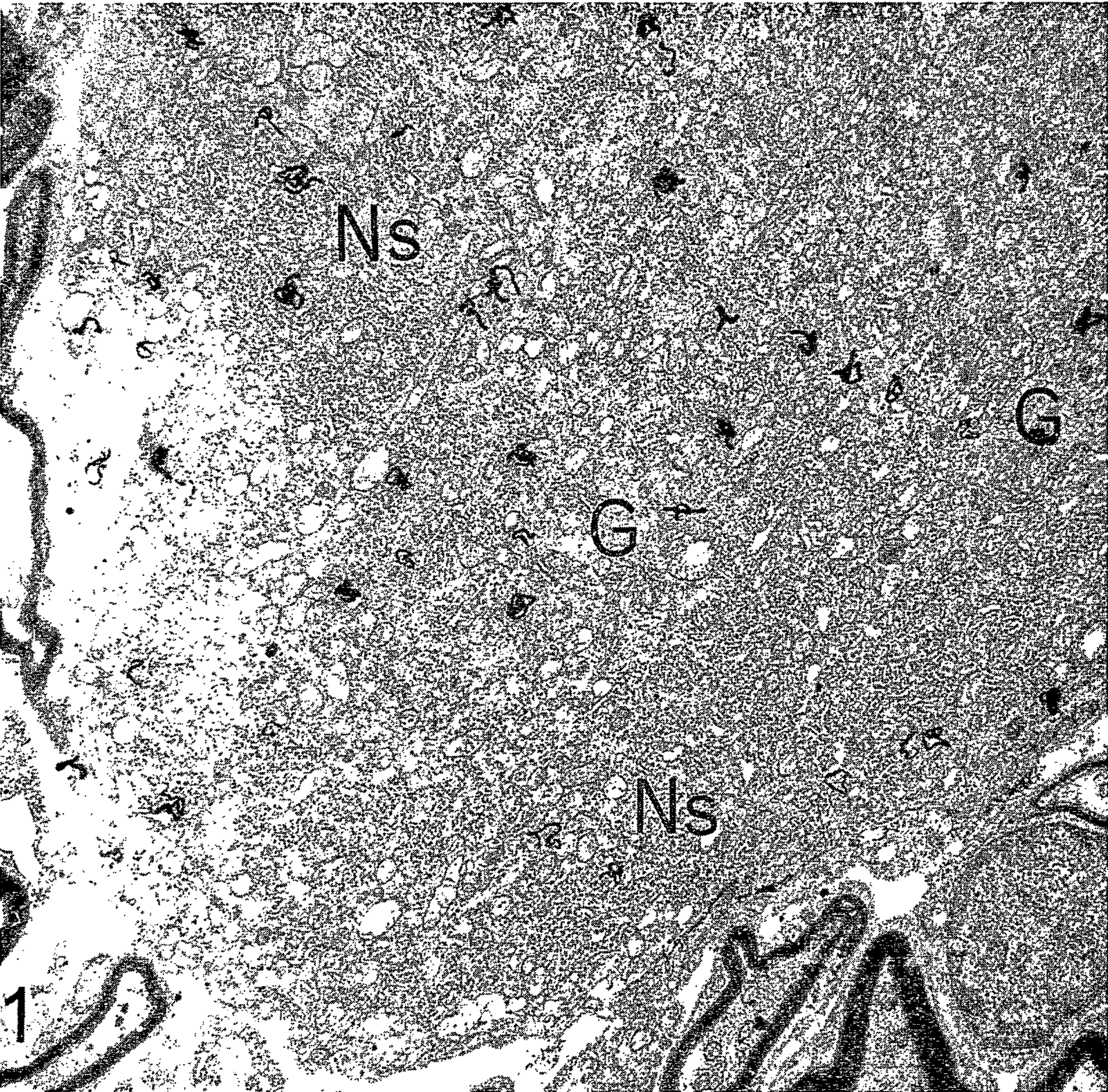
Radioautographies en microscopie électronique de cellules nerveuses 15 et 30 mn après injection de leucine -^{3}H.

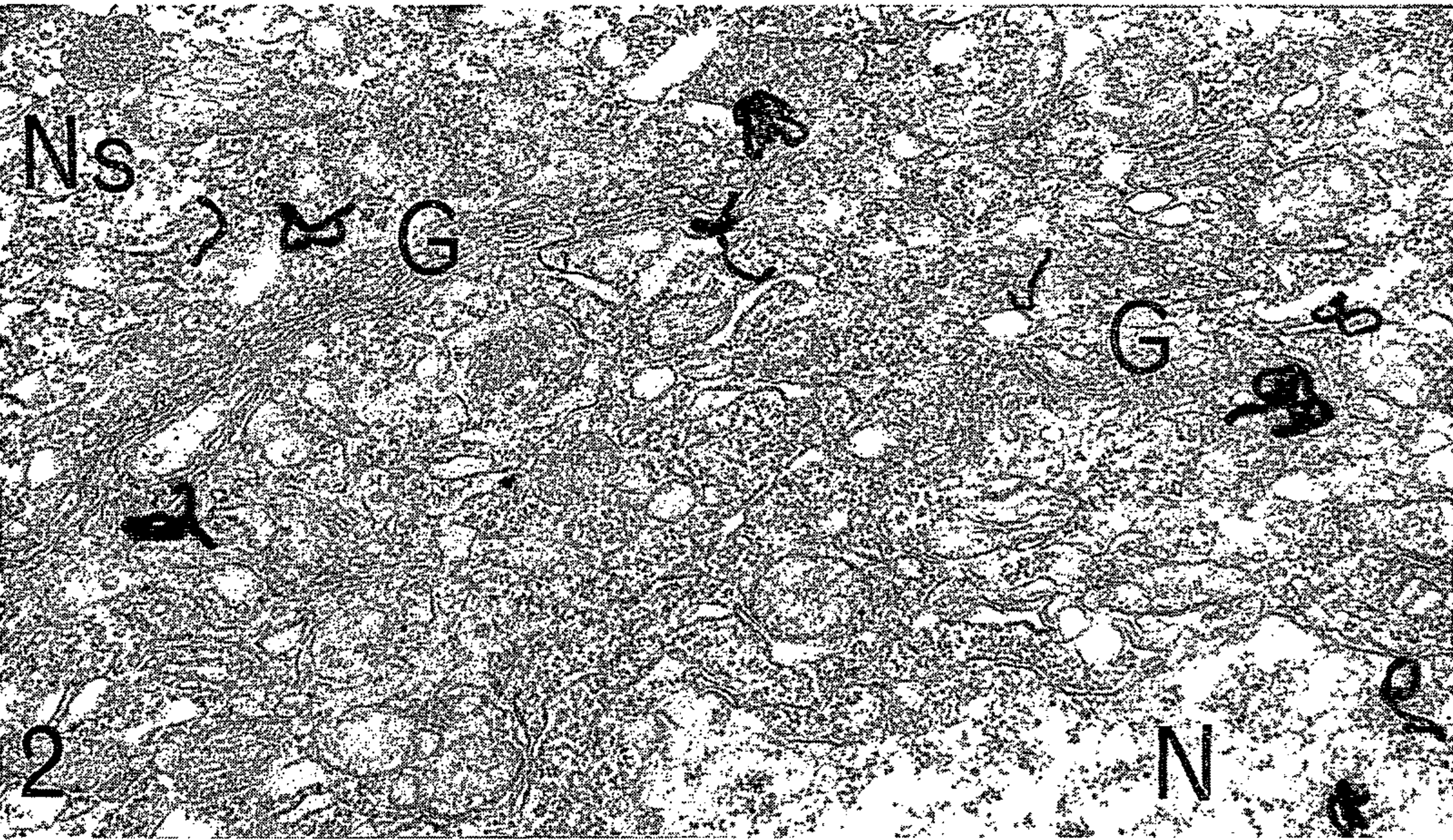
Fig. 1. — Cellule ganglionnaire du ganglion de Gasser 15 mn après injection de leucine -^{3}H (G × 9 000). Dans le périkaryon, les grains d'argent de la réaction radioautographique sont distribués sur les corps de Nissl (Ns) mais non sur l'appareil de Golgi (G).

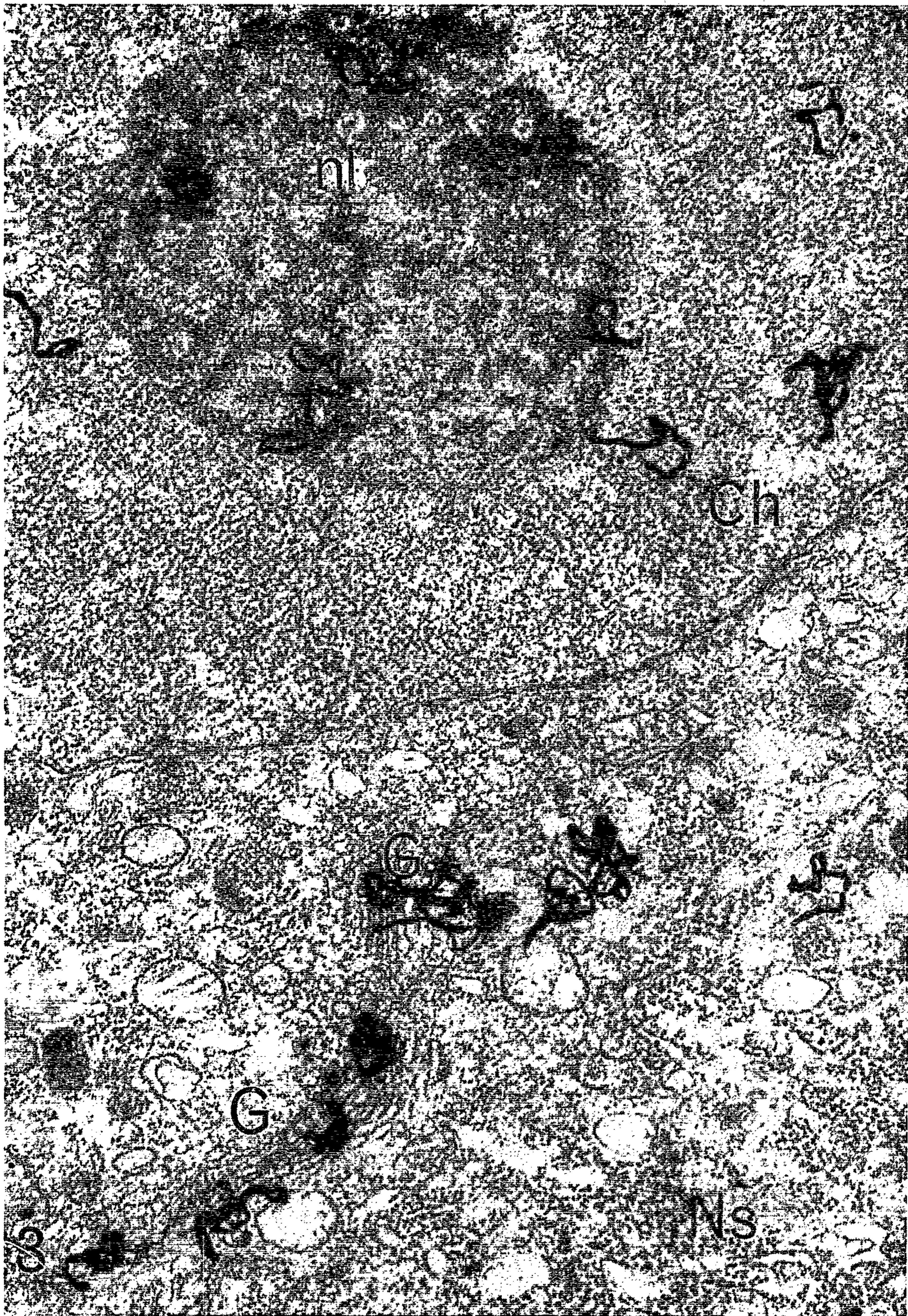
Fig. 2. — Cellule de Purkinje du cervelet 30 mn après injection de leucine -^{3}H (G × 24 000). Plusieurs grains d'argent sont situés sur l'appareil de Golgi (G). Quelques grains sont aussi visibles sur la chromatine du noyau (N) et sur les corps de Nissl (Ns).

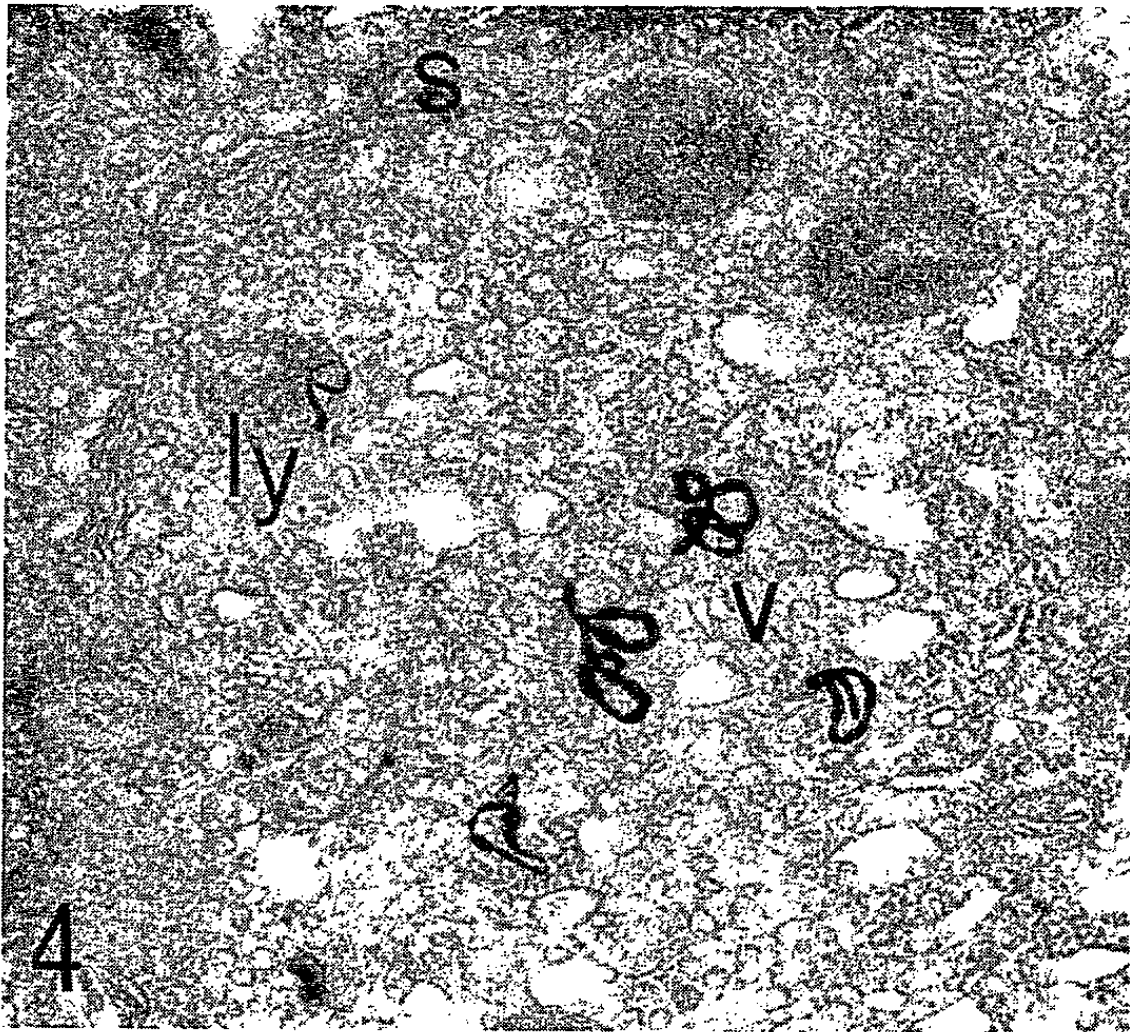
Planche II.

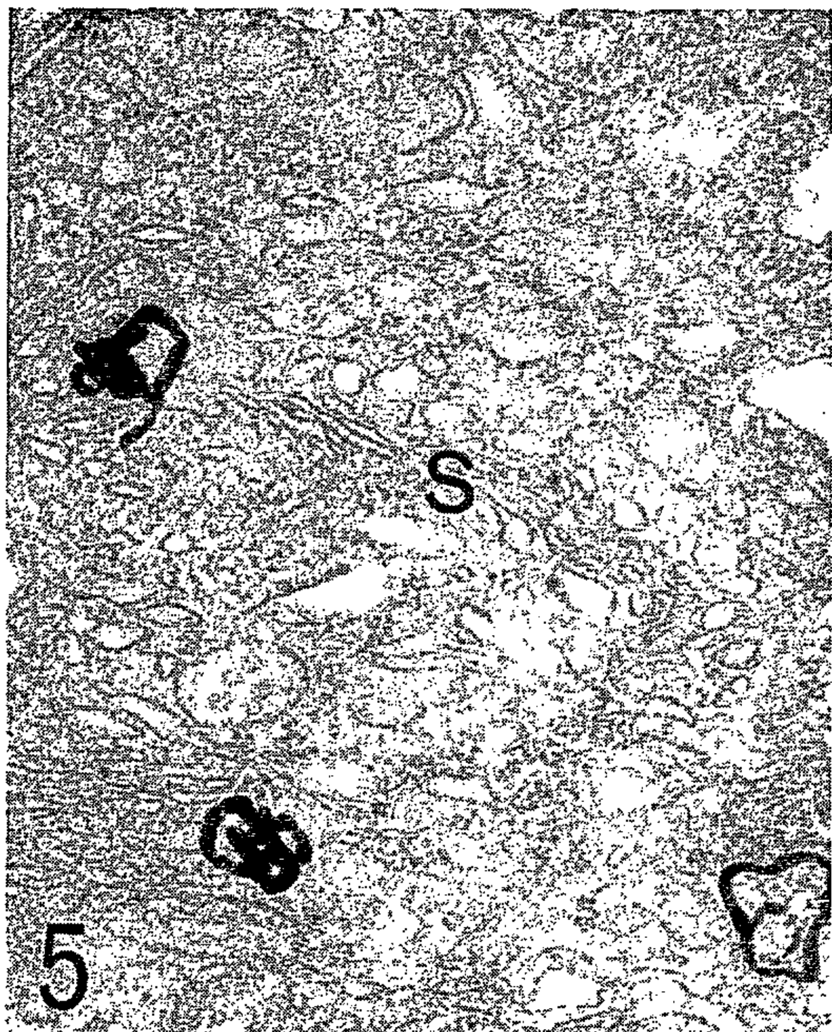
Fig. 3. — Radioautographie en microscopie électronique d'une cellule ganglionnaire du ganglion de Gasser 30 mn après injection de leucine -^{3}H (G × 36 000). Dans le périkaryon, les grains d'argent sont plus concentrés sur les vésicules et saccules de l'appareil de Golgi (G) que sur les corps de Nissl (Ns). Noter incidemment la réaction sur le nucléole (nl) et sur la chromatine (Ch).

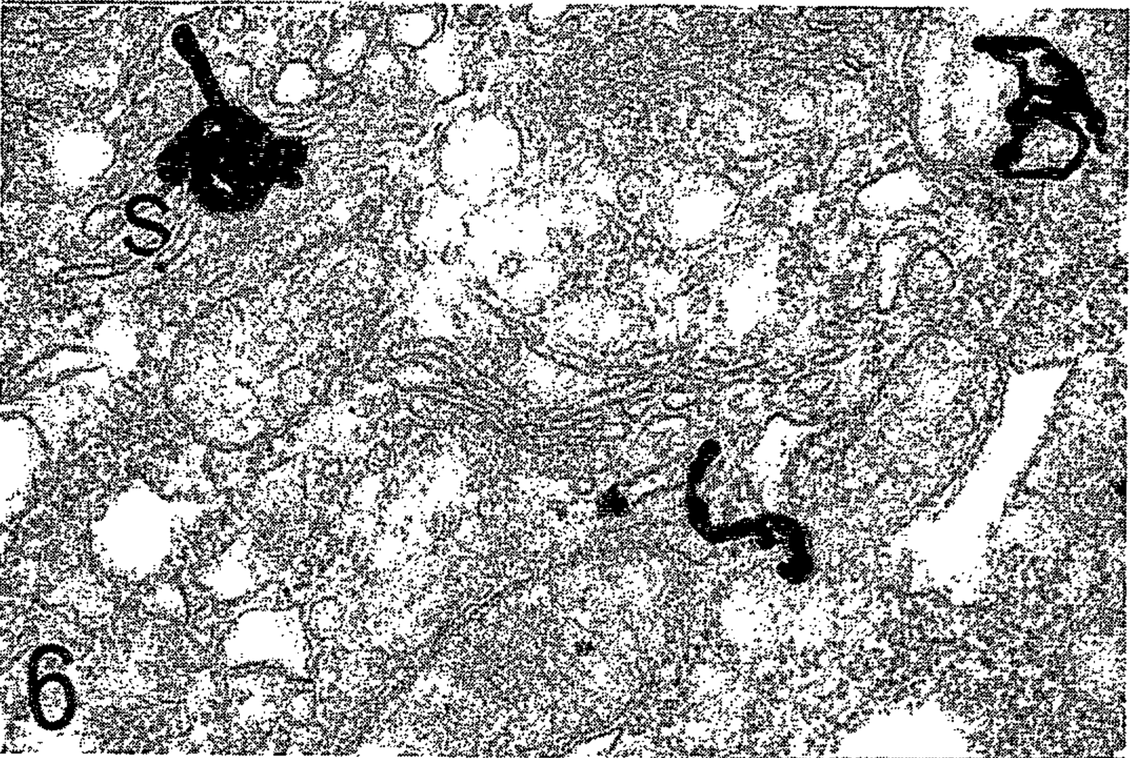

Ns
G
G
Ns
1

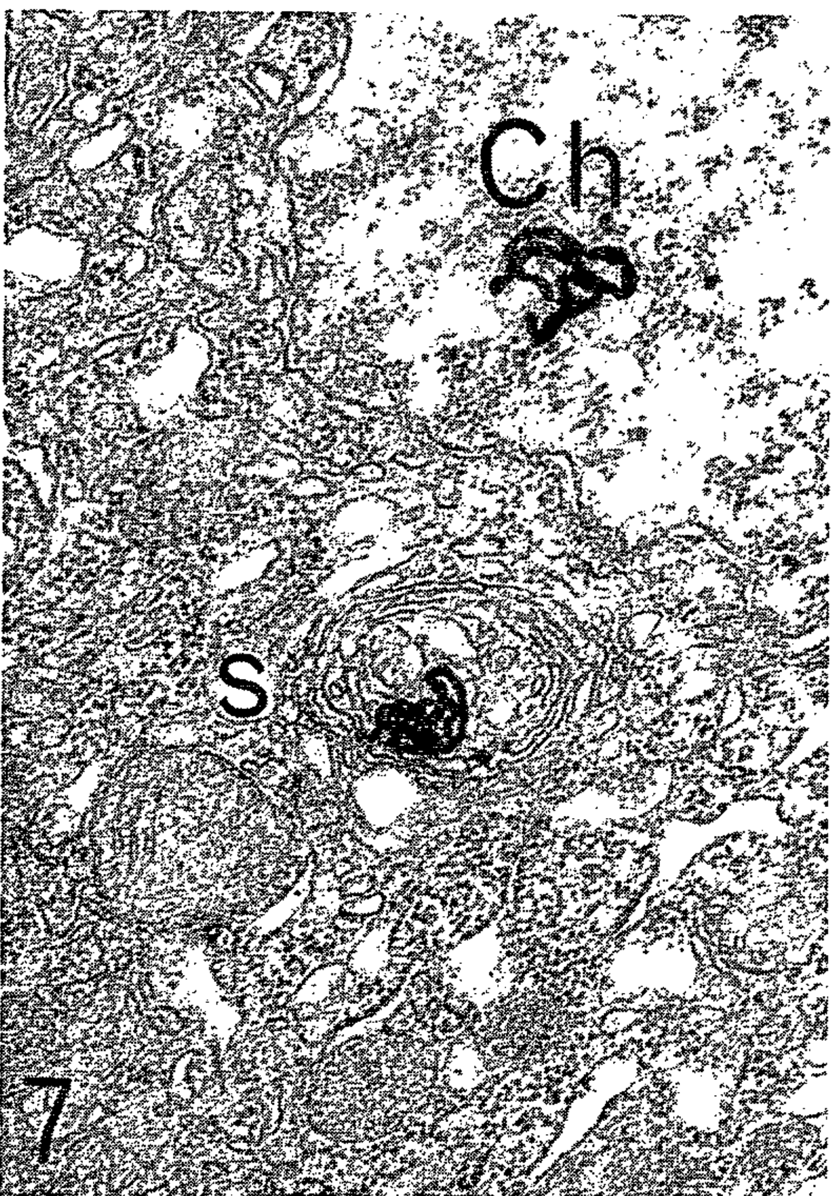

Ns
G
G
N
2

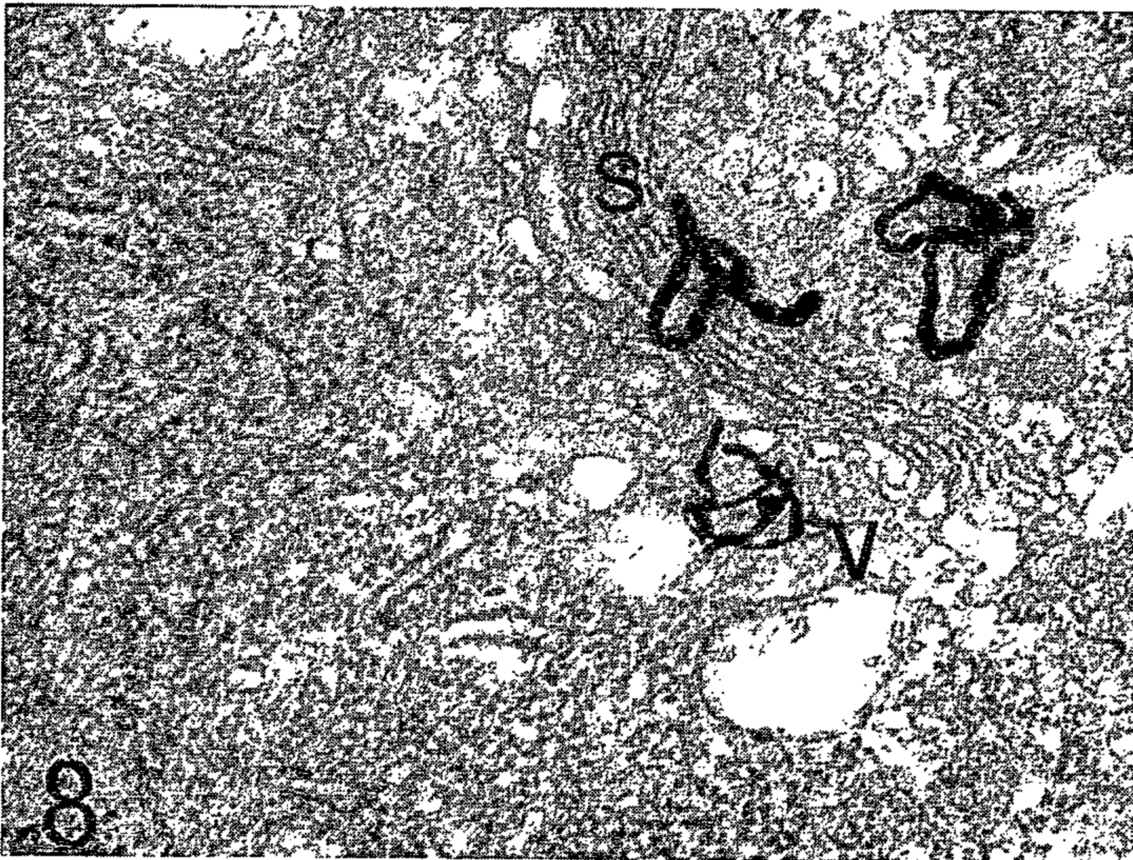

nl
Ch
G
G
Ns
3


s
ly
v
4


s
5


s
6


Ch
s
7


s
v
8

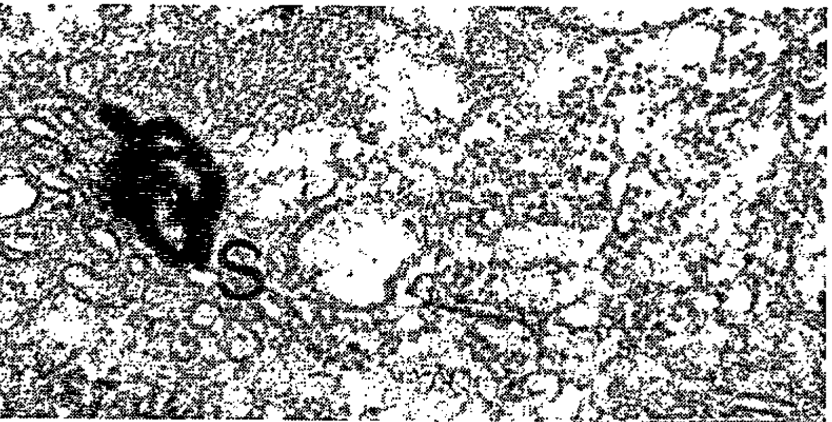

s

Planche III.

Radioautographies en microscopie électronique de cellules nerveuses
30 mn après injection de leucine -^{3}H.

Fig. 4. — Cellules ganglionnaires du ganglion de Gasser (G × 36 000). La réaction radioautographique est localisée ici plutôt sur les vésicules (v) que sur les saccules (s) de l'appareil de Golgi. Noter la réaction sur un lysosome (ly).

Fig. 5. — Cellule des cornes antérieures de la moelle (G × 40 000). Noter la réaction sur les vésicules de l'appareil de Golgi.

Fig. 6. — Cellule de Purkinje du cervelet (G × 40 000). La réaction a lieu sur les saccules (s).

Fig. 7. — Cellule de Purkinje du cervelet (G × 32 000). On note la présence de grains sur les saccules (s) et aussi sur la chromatine (Ch).

Fig. 8. — Cellule ganglionnaire du ganglion de Gasser (G × 48 000). Les grains s'accumulent sur les vésicules (v) et saccules (s) de l'appareil de Golgi.

sacrifiés soit 15 mn, soit 30 mn après l'injection. Le ganglion de Gasser du nerf trijumeau, le cortex cérébelleux et la moelle épinière ont été prélevés et fixés dans la glutaraldéhyde à 2 %, puis postfixés dans l'acide osmique. Après inclusion au méthacrylate, des coupes d'environ 0,08-0,1 μ ont été préparées à l'ultrotome LKB et déposées sur une lame porte-objet recouverte d'une membrane de collodion selon la technique de Granboulan [8]. Les radioautographies ont été réalisées en trempant les lames dans l'émulsion Ilford L_4 diluée au 1/6 et chauffée à 40°C. Après huit mois d'exposition, les radioautographies ont été développées dans le microdol X pendant 5 mn à 18°C, puis fixées dans le thiosulfate à 30 %. La membrane de collodion supportant les radioautographies a été ensuite détachée de la lame porte-objet. Les radioautographies, transférées sur des treillis, ont été colorées au plomb [10] avant d'être examinées à l'Elmiskope I de Siemens.

2. *Résultats.* — Dans les trois types de neurones examinés (cellules du ganglion de Gasser, cellules de Purkinje du cervelet et cellules des cornes antérieures de la moelle épinière), l'appareil de Golgi est dispersé autour du noyau, entre les corps de Nissl qui constituent l'ergastoplasme des cellules nerveuses.

Quinze minutes après l'injection de leucine -^{3}H, les grains d'argent de la réaction radioautographique sont distribués sur le périkaryon des cellules nerveuses et aussi sur le noyau. Dans le périkaryon, la radioactivité est localisée dans les corps de Nissl; par contre, l'appareil de Golgi n'est pas marqué (*fig.* 1).

Trente minutes après l'injection, la distribution de la radioactivité dans le périkaryon présente un changement spectaculaire : les grains d'argent s'accumulent sur l'appareil de Golgi (*fig.* 2 à 8), tandis que la réaction décroît sur les corps de Nissl. Dans les cellules ganglionnaires du ganglion de Gasser (*fig.* 2, 3 et 4), les cellules de Purkinje (*fig.* 6 et 7) et les cellules des cornes antérieures de la moelle épinière (*fig.* 5), les grains d'argent se superposent aux vésicules et aux saccules de l'appareil de Golgi, plus rarement aux lysosomes.

3. *Discussion.* — Après injection de leucine radioactive à des animaux, l'acide aminé marqué s'incorpore dans les protéines en cours de synthèse. De ce fait, les protéines récemment formées sont à leur tour radioactives : elles peuvent donc être détectées spécifiquement par radioautographie, soit sur leurs sites de synthèse, soit au cours de leur migration (7).

La réaction radioautographique précoce observée sur les corps de Nissl (*fig.* 1) confirme les résultats obtenus précédemment en microscopie optique (6) et électronique (13) : dans le périkaryon, les premières protéines radioactives apparaissent dans les corps de Nissl, qui peuvent donc être considérés comme les sites de synthèse des protéines.

A 30 mn, la microscopie optique ne montre pas de différences caractéristiques dans la distribution des grains d'argent (6). Par contre, l'utilisation du microscope électronique (5) permet de mettre en évidence l'accumulation de grains d'argent sur l'appareil de Golgi des trois types de neurones considérés. Puisque l'appareil de Golgi, qui ne contient pas de protéines marquées à 15 mn (*fig.* 1), devient radioactif au bout de 30 mn (*fig.* 2 à 8), on peut en déduire que les protéines récemment synthétisées migrent des corps de Nissl dans l'appareil de Golgi.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) R. P. Bunge et M. B. Bunge, *Anat. Rec.*, 145, 1963, p. 213.
(2) J. Carneiro et C. P. Leblond, *Exp. Cell Res.*, 18, 1959, p. 291.
(3) L. G. Caro et G. E. Palade, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1750.
(4) L. G. Caro et G. E. Palade, *J. Cell Biol.*, 20, 1964, p. 473.
(5) B. Droz, dans *The use of radioautography in investigating protein synthesis*, Montréal 8-10 septembre 1964, édité par Academic Press (sous presse).
(6) B. Droz et C. P. Leblond, *J. Compar. Neurol.*, 121, 1963, p. 325.
(7) B. Droz et H. Warshawsky, *J. Histochem. Cytochem.*, 11, 1963, p. 426.
(8) P. Granboulan, dans *The use of radioautography in investigating protein synthesis*, Montréal, 8-10 septembre 1964, édité par Academic Press (sous presse).
(9) N. J. Nadler, B. A. Young, C. P. Leblond et B. Mitmaker, *Endocrinology*, 74, 1964, p. 333.
(10) J. P. Revel et E. D. Hay, *Exp. Cell Res.*, 25, 1961, p. 474.
(11) J. P. Revel et E. D. Hay, *Z. f. Zellforsch.*, 61, 1963, p. 110.
(12) R. Ross et E. P. Benditt, *J. Cell Biol.*, 15, 1962, p. 99.
(13) E. Sandborn, *Anat. Rec.*, 145, 1963, p. 280.
(14) H. E. van Heyningen, *Anat. Rec.*, 148, 1964, p. 485.
(15) H. Warshawsky et C. P. Leblond, *Anat. Rec.*, 139, 1961, p. 284.
(16) H. Warshawsky, C. P. Leblond et B. Droz, *J. Cell Biol.*, 16, 1963, p. 1.

(Département de Biologie, C. E. A., Saclay, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Nouveaux résultats concernant les relations entre la croissance somatique et la fonction de reproduction du Décapode Brachyoure* Carcinus maenas *L. Cas des femelles suivies pendant l'hiver.* Note (*) de Mlle **Noëlle Demeusy**, transmise par M. Albert Vandel.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons résumé les principaux résultats obtenus au cours d'un travail préliminaire consacré à l'étude de la croissance somatique, de la croissance génitale et de leurs interactions chez des femelles adultes du Crabe *Carcinus maenas* L.

Depuis, ainsi que nous l'avions indiqué, cette étude a été poursuivie avec pour objectif essentiel, l'obtention de courbes simultanées de la croissance somatique et de la croissance génitale de chacun des individus en élevage. En effet, bien que certains travaux [([2]), ([3])] indiquent une relation entre ces deux types de croissance, aucun jusqu'ici à notre connaissance, ne l'étudie de façon approfondie, la croissance génitale n'ayant pas été suivie parallèlement à la croissance somatique.

En dépit d'une forte mortalité due aux interventions opératoires répétées subies par un même individu, nous disposons à présent d'un nombre suffisant de courbes simultanées portant sur un laps de temps assez important (parfois jusqu'à six mois) pour en dégager les caractères essentiels. Elles nous apportent des résultats qui viennent en grande partie confirmer les précédents mais aussi les préciser et les compléter. La publication détaillée de ces courbes paraîtra ultérieurement.

Méthode d'étude. — *Croissance somatique.* — L'évaluation de la croissance somatique de chaque animal se fait par mesures successives du bourgeon de régénération d'un péréiopode préalablement autotomisé, selon la méthode indiquée par D. E. Bliss ([4]).

Croissance ovarienne. — Parallèlement, nous avons suivi l'évolution ovarienne à la fois par des mesures du diamètre des ovocytes et par l'observation de la teinte qu'ils prennent au cours du dépôt de vitellus. Autant que possible au moment de la mesure du bourgeon de régénération, on réalise le prélèvement d'un mince fragment d'ovaire ou, dans les cas les plus favorables, de quelques ovocytes. La taille retenue représente la moyenne des mesures de 20 ovocytes. Cette méthode nous a permis de distinguer deux phases principales dans l'évolution vitellogénétique des femelles adultes. Au repos leurs ovocytes ont un diamètre compris entre 100 et 200 μ. La vitellogenèse s'installe pour des ovocytes de 150 à 200 μ. Ils sont alors crèmes ou jaune pâle : la vitellogenèse est dans sa *première phase.* Tant que les ovocytes ne dépassent pas 200 μ elle est susceptible de stabilisation ou même de régression par lyse du vitellus. Entre 200 et 300 μ, la vitellogenèse est dans sa *seconde phase,* c'est-à-dire en plein développement et irréversible. Les ovaires sont souvent jaune orangé.

Ces deux phases sont par bien des aspects à rapprocher des deux phases principales de la croissance somatique, à savoir la croissance basale et la croissance préexuviale.

— Les femelles, œuvées ou non, sont observées, en tenant compte de leur taille, à deux époques différentes de l'année : de décembre à avril alors que la température reste inférieure à 10°, d'avril à juillet alors qu'elle est supérieure à 10°.

L'influence de la disparition du complexe neurosécréteur pédonculaire est également étudiée.

RÉSULTATS OBTENUS CHEZ DES FEMELLES MAINTENUES A UNE TEMPÉRATURE INFÉRIEURE A 10°. — *Femelles normales œuvées. — Taille moyenne et grande :* Ces nouvelles recherches ont confirmé qu'aucune reprise de croissance n'intervient avant le printemps, chez des femelles autotomisées en janvier au début de leur incubation [1].

Elles ont de plus montré qu'il faut sans doute attribuer ce fait, non seulement aux basses températures et à l'incubation, mais aussi à la place que tient l'autotomie durant l'incubation. En effet, nous avons constaté qu'à basse température, quel que soit l'état de la femelle adulte et même juvénile, un délai assez important, de l'ordre de deux mois et à deux mois et demi, est toujours imposé avant que ne reprenne la croissance du péréiopode autotomisé. L'autotomie ayant, dans nos expériences qui concernent les femelles de taille moyenne et les grosses femelles, toujours été pratiquée en janvier et en début d'incubation, obligatoirement aucune reprise de croissance ne peut intervenir avant le printemps, qui d'ailleurs correspond à la période de libération des embryons.

La question se pose alors de savoir si des femelles du même ordre de taille, surprises plus tôt par l'autotomie, réagiraient de façon identique. Ce n'est pas le cas pour les très jeunes femelles adultes.

Petite taille : Ce travail nous en a permis l'étude, ce qui jusqu'ici ne nous avait pas été possible à cette époque de l'année [1]. L'autotomie a été pratiquée dans leur cas, dès l'apparition des basses températures, c'est-à-dire début décembre, peu de temps avant leur ponte qui se situe en janvier. Pratiquement le même délai est observé avant que n'apparaissent les premiers signes de reprise de croissance. Mais du fait de l'avance de la date d'autotomie dans le temps et par rapport à l'incubation, la régénération intervient au plus tard en février alors que la température de l'eau est toujours inférieure à 10° et que les femelles incubent. La croissance, que pour diverses raisons nous avons cru devoir assimiler à la croissance basale, se poursuit pendant toute l'incubation sur un rythme lent, mais ne passe jamais en croissance préexuviale. Celle-ci n'interviendra qu'en mai, au moment de l'éclosion qui correspond d'ailleurs au réchauffement de l'eau. Elle conduira à l'exuviation en juillet. Les ovaires restent constamment au repos génital.

Femelles normales non œuvées. — Lorsque les femelles suivies ne sont pas œuvées, mais au contraire effectuent leur vitellogenèse pendant la durée de l'expérience, que l'autotomie ait lieu en décembre ou en janvier et toute question de délai prise en considération, la reprise de croissance ne se fait pas. Il semble donc que la vitellogenèse, et plus précisément sa seconde phase, s'y soit opposée.

Femelles œuvées privées de leurs pédoncules oculaires. — Nous savons déjà (1) que l'ablation des pédoncules oculaires pratiquée simultanément à l'autotomie de janvier, chez des femelles *œuvées moyennes et grandes*, ne conduit à aucune avance dans leur reprise de croissance somatique. D'autre part, les ovaires, comme ceux des témoins, restent au repos génital pendant près de deux mois, tout au plus peut-on noter une installation légèrement plus précoce de la vitellogenèse (avril au lieu de mai).

Les résultats nouveaux obtenus quant aux *jeunes* femelles sont les suivants : l'ablation des pédoncules oculaires pratiquée début décembre en même temps que l'autotomie chez des femelles prêtes à pondre en janvier, ne provoque là encore, aucune avance dans la reprise de croissance qui intervient, comme chez leurs témoins, en février. De leur côté, les ovaires se comportent pratiquement comme ceux des femelles de taille plus importante : ils passent en première phase de vitellogenèse en avril, la seconde phase se déroule en mai. En fin de vitellogenèse, les ovocytes atteignent un diamètre supérieur (entre 300 et 400 μ) à celui observé chez les femelles témoins. Pendant le repos ovarien, la *croissance basale* de ces jeunes femelles opérées est *activée.* Dès l'apparition du dépôt de vitellus dans les ovaires, cette croissance qui a atteint une valeur de R voisine de 10, est arrêtée. Un plateau de stabilisation apparaît, rapidement stoppé lui-même par l'exuviation qui intervient en pleine vitellogenèse, au mois de mai.

Conclusion. Discussion. — De ces expériences à *basses températures* (inférieure à 10°) nous retiendrons principalement les faits suivants :

1° la vitellogenèse peut s'opposer à l'apparition de la croissance somatique;

2° la croissance basale, mais elle seule, peut intervenir, même pendant l'incubation chez les jeunes femelles adultes, leurs ovaires étant au repos;

3° les ovaires des femelles œuvées ne réagissent pas immédiatement à l'ablation des pédoncules oculaires. Ce temps de latence est mis à profit chez les jeunes femelles, par le tissu somatique dont la croissance est activée. L'ablation des pédoncules oculaires chez des femelles adultes du Crabe *Carcinus maenas* peut donc fort bien se traduire par une activation somatique; en fait, nous pensons qu'elle existe chaque fois qu'un *Carcinus* est soustrait à l'influence inhibitrice de l'hormone pédonculaire, mais elle ne peut se manifester qu'à la faveur d'une non-réceptivité des ovaires à la vitellogenèse. C'est ce qui se passe souvent chez les individus juvéniles [(5), (6)].

Chez les jeunes femelles adultes opérées, cette activation d'ordre somatique peut persister alors qu'à leur tour les ovaires réagissent et que la température devient supérieure à 10°. En effet, bien qu'en plein développement, la vitellogenèse s'oppose à la manifestation de la croissance préexuviale, elle n'empêche pas l'exuviation anticipée par rapport aux témoins de se produire. Le parcours des stades d'intermue peut donc persister et même se trouver activé durant la seconde phase de vitellogenèse.

Nous n'insisterons pas sur ces derniers résultats. Pour plus de clarté ils seront groupés dans une seconde publication avec d'autres, relatifs aux animaux maintenus à une température supérieure à 10°, et qui mettent en évidence de façon définitive l'opposition très générale qu'exerce la vitellogenèse sur les diverses manifestations de la croissance somatique, ainsi d'ailleurs que les exceptions à cette règle générale.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) N. Demeusy, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5992.
(2) N. Demeusy et R. Lenel, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1955, p. 156-158.
(3) A. G. Bauchau, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belgique*, 91, fasc. 1, 1961, p. 57-84.
(4) D. E. Bliss, *Bertil Hanström Zoolog. Papers*, 1956, p. 56-75.
(5) N. Demeusy, *Arch. Zool. exp. gen.*, 95, n° 3, 1958, p. 253-491.
(6) L. M. Passano et S. Jyssum, *Comp. Biochem. Physiol.*, 9, 1963, p. 195-213.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Caen.*)

TÉRATOGENÈSE. — *Pouvoir tératogène du diméthylsulfoxyde et du diéthylsulfoxyde.* Note (*) de M. **Fernand Caujolle**, Mmes **Denise Caujolle**, **Suzy Cros**, Mlle **Marie Calvet** et Mme **Yvette Tollon**, présentée par M. Étienne Wolff.

Parmi les substances dont l'activité tératogène a été mise en évidence, aucune ne présente la fonction sulfoxyde. Des applications biologiques du diméthylsulfoxyde (CH_3—SO—CH_3 ou DMSO) ayant été proposées, l'étude de la toxicité générale de ce corps [(2), (3)] devait être complétée par la recherche d'un éventuel pouvoir tératogène. Les essais entrepris ont porté comparativement sur le DMSO et son homologue éthylé (C_2H_5—SO—C_2H_5 ou DESO).

Toxicité générale. — La toxicité du DMSO et du DESO a été déterminée suivant la technique de M. Ét. Wolff. (1), par application de solutions à 50 % dans du sérum physiologique à des embryons de 72 et de 96 h de Poulet de race Rhode Island (stades 17 à 23 de Hamburger et Hamilton). Les résultats, réunis dans le tableau I, portent sur 3 200 embryons et 430 témoins (calculs statistiques de Mlle Moulas).

Tableau I.

Toxicité à l'égard de l'embryon de Poulet
(en mg par embryon).

	DMSO.		DESO.	
Échéance : 24 h.	96 h.	72 h.	96 h.	72 h.
Dose maximale jamais mortelle	5,0	1,0	5,0	2,5
DL_{50}	10,80 (9,80-11,62)	10,30 (8,62-11,90)	18,27 (17,41-19,18)	11,06 (10,34-11,79)
Dose minimale toujours mortelle	27,5	32,5	32,5	27,5

Les toxicités pour la Souris Swiss (25 ± 2 g) et pour le Rat Wistar (190 à 200 g) ont été déterminées par ingestions réitérées ou uniques à la sonde œsophagienne et par injections uniques intrapéritonéales ou intraveineuses, à échéance de 90 jours (2). Les résultats relatifs au DESO (tableau II) font apparaître une toxicité supérieure à celle du DMSO, déjà indiquée (3) (essais sur 1 880 animaux).

Par perfusion intraveineuse lente continue, en solution aqueuse à 40 %, la mort du Lapin vigil (2,8 ± 0,2 kg) survient en 43 ± 6 mn avec des doses de DESO de 9,13 (± 1,13) g/kg (essais sur 28 sujets).

TABLEAU II.

Toxicité du DESO (en g/kg).

Échéances.	Souris. V. O.	Souris. V. I. P.	Souris. V. I. V.	Rat. V. O.	Rat. V. I. P.	Rat. V. I. V.
Dose maximale jamais mortelle en 24 h	2,5	3,0	2,0	4,0	3,0	4,20
DL_{50} 24 h	6,43 (4,76-8,67)	4,77 (4,20-5,42)	5,15 (4,15-5,78)	6,78 (6,5-7,0)	4,41 (4,20-4,64)	5,12 (5,0-5,26)
Dose minimale toujours mortelle en 24 h	9,96	6,17	6,0	8,2	6,0	5,90
Dose infraléthale	2,5	3,0	2,0	3,78	3,0	4,20
Temps de crise (jours)	5	6	5	5	2	5
DL_{50} limite	3,61 (2,79-4,68)	4,13 (3,81-4,49)	4,37 (3,88-4,92)	5,65 (5,25-6,07)	4,37 (4,21-4,54)	4,99 (4,85-5,13)

La toxicité du DESO est donc, pour les trois espèces placentaires éprouvées, supérieure à celle du DMSO.

ACTIVITÉ TÉRATOGÈNE. — 1° *Embryon de Poulet* (R. I.). — Les doses génératrices des malformations se situent de 0,1 à 90 % de la DL_{100}; le maximum de fréquence tératogène est voisin de la DL_{50}. Le tableau III résume les réponses obtenues.

TABLEAU III.

	Témoins (sérum physiologique). 72 h.	Témoins 96 h.	DMSO. 72 h.	DMSO. 96 h.	DESO. 72 h.	DESO. 96 h.
Nombre d'embryons traités	227	203	880	646	700	830
» » survivants	221	198	323	118	188	199
Pourcentage de malformés	0,4	1	14	22	44	18

EXPLICATIONS DES FIGURES.

Fig. 1. — Embryon de Poulet de 12 jours (DMSO : 15 mg, 96 h d'incubation) (G × 2,7) :
— phocomélie de la patte gauche;
— phocomélie de la patte droite avec ectrodactylie du 2e orteil.

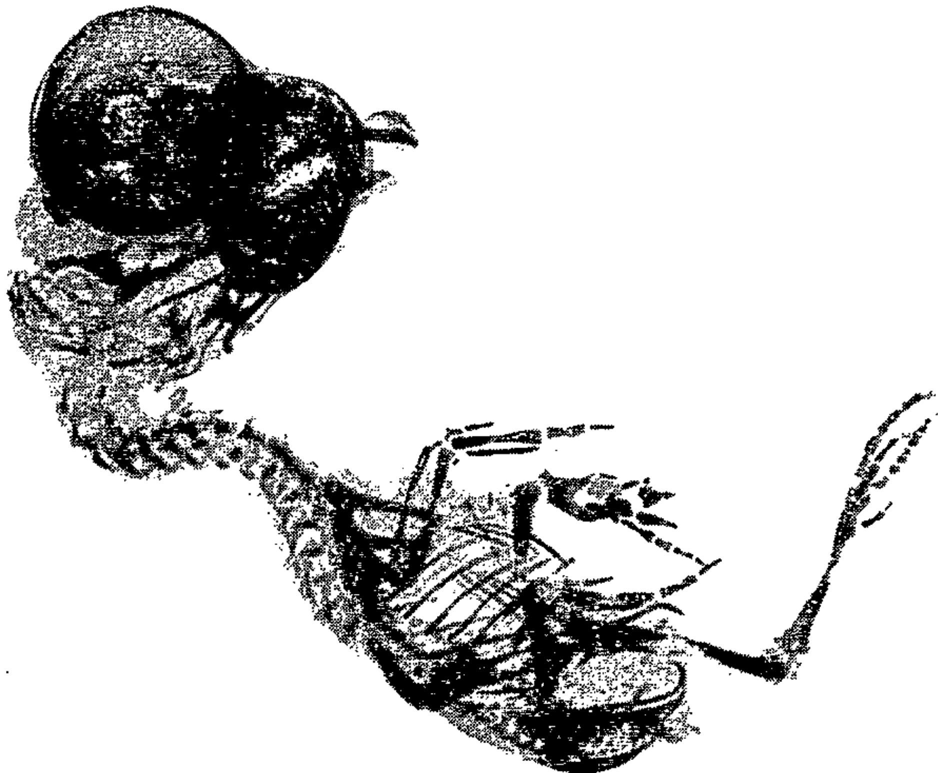
Fig. 2. — Embryon de Poulet de 12 jours (DMSO : 15 mg, 72 h d'incubation) (G × 2,7) :
— anophtalmie gauche, bec croisé avec réduction de l'hémi-bec supérieur.

Fig. 3. — Squelette d'un embryon de Poulet de 12 jours (DESO : 22,5 mg, 96 h d'incubation) (G × 3,4) :
— malformation de la patte gauche : absence de tibia et des métatarses; présence d'une poche sanguine au niveau des doigts atrophiés;
— torsion du squelette axial.

Fig. 4. — Embryon de Poulet de 13 jours (DESO : 7,5 mg, 72 h d'incubation) (G × 1,8) :
— hémimélie des deux ailes;
— célosomie moyenne.


1

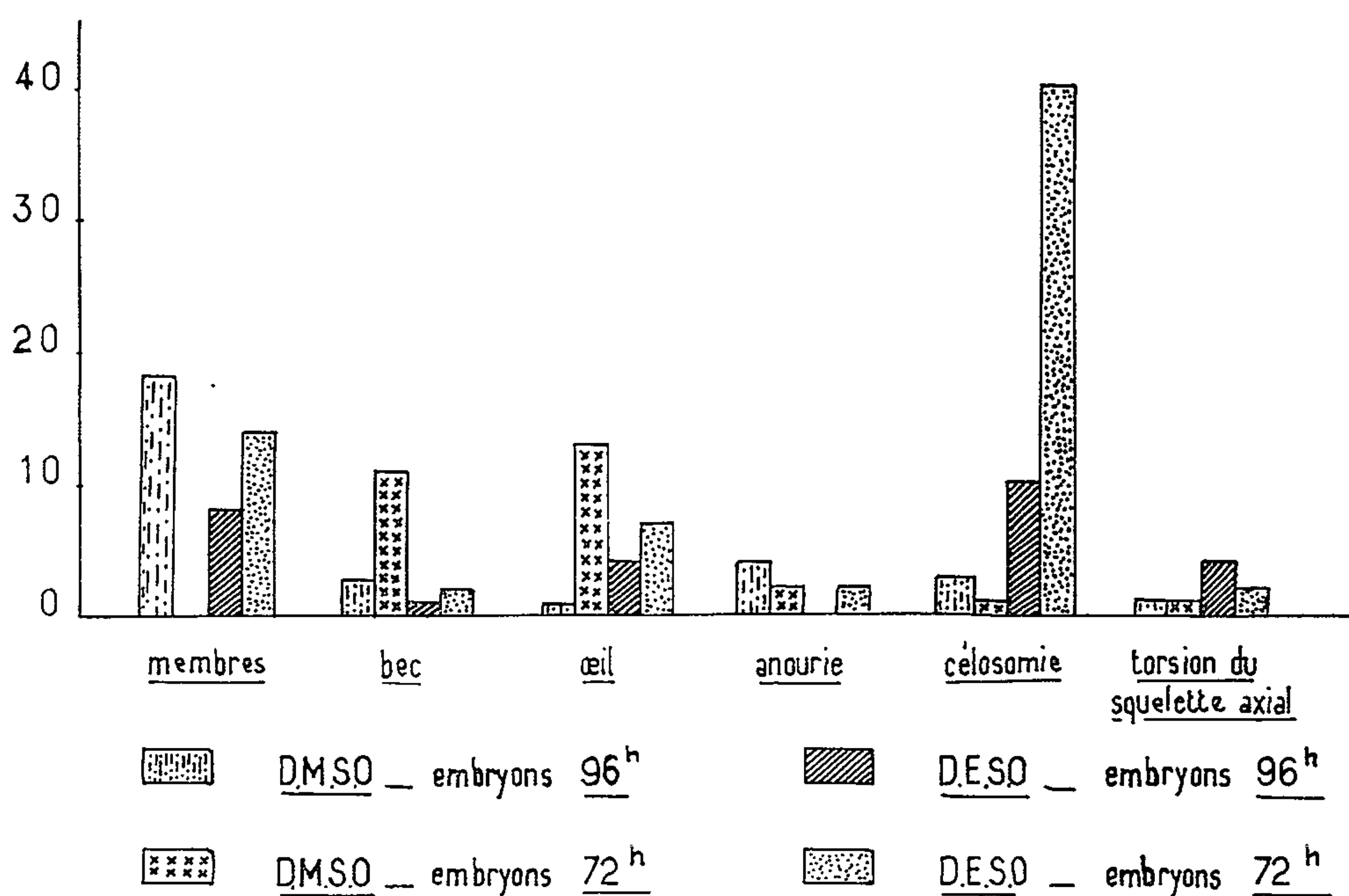

2


3


4

Le pourcentage total des malformations est de 23 % des 828 survivants traités et de 0,7 % des 430 témoins (2 célosomiques, 1 exencéphale). Le diagramme ci-joint indique la répartition des malformations observées; ces malformations sont de type différent suivant le stade de développement embryonnaire considéré.

Le DMSO détermine régulièrement sur des embryons de 72 h : anophtalmie gauche et bec croisé gauche, avec réduction de l'hémi-bec supé-



Nature et pourcentage des malformations
provoquées par l'administration de DMSO et DESO.

rieur; sur des embryons de 96 h : atteintes des membres (brachymélie, hémimélie, phocomélie, ectromélie), liées à des troubles circulatoires (kyste hématique implanté rapidement sur le bourgeon du membre).

Le DESO entraîne sur les embryons de 72 h un fort pourcentage de célosomie (40 %) et sur des embryons de 96 h surtout des malformations des membres (action élective sur les tibias et les métatarses).

Des essais sur 416 embryons de Leghorn ont donné des résultats analogues.

2° *Souris.* — Par voie sous-cutanée, à doses de 2 g/kg réitérées quotidiennement pendant les 20 premiers jours de la gestation, le DMSO n'a provoqué chez la Souris aucune malformation tératologique (gestantes : 30 traitées et 30 témoins); par voie intraveineuse, des doses uniques mais élevées (jusqu'à 12 g/kg) augmentent le nombre des résorptions de façon significative, sans malformations des embryons.

3° *Rat.* — Par voie intrapéritonéale (80 gestantes traitées et 48 gestantes témoins), de faibles doses réitérées pendant toute la durée de la gestation provoquent des avortements, mais aucune malformation; il en va de même par voie entérale (130 gestantes traitées et 50 gestantes témoins).

4° *Lapin.* — Par voie sous-cutanée, des doses de 2 et 4 g/kg, réitérées quotidiennement pendant toute la gestation, n'abaissent pas le nombre moyen de fœtus par portée (8,7 % contre 9,0 pour les témoins) et ne déterminent aucune malformation (20 gestantes traitées et 15 gestantes témoins).

Conclusions. — Le DMSO et le DESO sont doués d'un net pouvoir tératogène vis-à-vis de l'embryon de Poulet, la répartition des types de malformations dépendant du stade d'évolution embryonnaire au moment de l'agression. Par contre, le DMSO et le DESO, administrés par des techniques diverses à des souris Swiss, des rates Wistar et des lapines (Hybrides communs de Gascogne), dont la fécondation avait été contrôlée, n'ont provoqué aucune malformation embryonnaire.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) Ét. Wolff, *Arch. Anat. Hist. Emb.*, 22, 1936, p. 1-382.
(2) F. Caujolle et D. Meynier, *Bull. Acad. Méd.*, 141, 1957, p. 362.
(3) F. Caujolle, D. Caujolle, H. Bouissou et M.-M. Calvet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2224.

(Centre de Recherches sur les Toxicités, C. N. R. S., 205, route de Narbonne, Toulouse, Haute-Garonne.)

BIOCHIMIE. — *Biosynthèse* in vitro *d'une préthyroglobuline non iodée dans le corps thyroïde* [1]. Note (*) de MM. **Jacques Nunez**, **Jean Mauchamp**, **Vincenzo Macchia** et **Jean Roche**, Membre de l'Académie.

En incubant des coupes de thyroïde de mouton en présence d'^{125}I- et ^{14}C- ou ^{3}H-tyrosine, nous avons mis en évidence la formation d'une préthyroglobuline non iodée, de coefficient de sédimentation 17 S, ce qui nous a permis de discuter les relations existantes entre la biosynthèse, la polymérisation et l'iodation de la thyroglobuline à partir de ses précurseurs plus légers.

La glande thyroïde contient une protéine de poids moléculaire 700 000, la thyroglobuline (19 S), dont on a pu mettre en évidence des précurseurs plus légers (3, 8 et 12 S) [[2], [3]]. La biosynthèse de ces molécules est considérée comme indépendante de leur iodation, sans qu'on sache si leur polymérisation va ou non de pair avec leur halogénation. Nous avons cherché à étudier les relations existant entre l'un et l'autre de ces processus dans des coupes de corps thyroïde de mouton en survie prolongée, incubées en présence de tyrosine marquée par ^{14}C ou ^{3}H et d'iodure radioactif (^{125}I).

Partie expérimentale. — 1. L'incubation prolongée [4] (24 h) de coupes de corps thyroïde de mouton en présence d'iodures marqués ($^{125}I^-$) et de radiotyrosine (^{14}C ou ^{3}H) permet de préparer de la thyroglobuline brute doublement marquée. Après purification, successivement sur Sephadex G_{25} et G_{200}, on obtient une protéine purifiée qui, en gradient de saccharose (5-20 %), se sépare par ultracentrifugation avec un coefficient de sédimentation voisin de 19 S pour le maximum de densité optique à 280 mμ, de 18,4 S pour celui dû à ^{125}I et de 17 S pour le pic de ^{14}C ou ^{3}H. L'hydrolyse par la pronase de la thyroglobuline néoformée marquée par ^{3}H ou ^{14}C libère seulement de la tyrosine marquée par ces isotopes [5]. Les iodotyrosines identifiées (monoiodotyrosine [MIT] et diiodotyrosine [DIT]) sont marquées uniquement par ^{125}I, mais non par ^{14}C ou ^{3}H. Ce fait, à première vue singulier, joint à la différence des coefficients de sédimentation déterminés selon les divers paramètres indiqués plus haut, permet d'envisager l'existence de variétés moléculaires différentes de thyroglobuline, dont l'une serait iodée (^{125}I), l'autre non halogénée.

2. Quand on opère l'incubation des coupes de thyroïde en présence de propylthiouracile (PTU 10^{-3} M) et de ClO_4^- (ClO_4K 2.10^{-3} M), on vérifie que l'organification de l'iodure minéral est totalement inhibée, alors que l'incorporation des acides aminés dans les protéines continue [6]. Les protéines formées dans ces conditions ne sont donc pas iodées : après purification sur Sephadex G_{25} et G_{200}, l'ultracentrifugation en gradient de saccharose

permet d'identifier un composé non halogéné, de coefficient de sédimentation 17 S (calculé par comparaison avec un témoin d'^{125}I-thyroglobuline [19 S] introduit simultanément dans le tube d'ultracentrifugation).

3. Nous avons iodé chimiquement, dans les conditions adoptées par Edelhoch ([7]), la thyroglobuline marquée par ^{14}C ou ^{3}H et soumis la préparation à l'ultracentrifugation en gradient de saccharose : la thyroglobuline ^{14}C iodée par voie chimique présente un coefficient de sédimentation plus élevé que celui de la thyroglobuline marquée par ^{125}I, mais identique à celui de la thyroglobuline mesuré au moyen de la densité optique à 280 mμ. De plus, si l'on iode le mélange ^{125}I-thyroglobuline et ^{14}C-thyroglobuline, la différence des coefficients de sédimentation subsiste. Il semble donc que la thyroglobuline néoformée, marquée par ^{14}C, soit plus profondément modifiée par l'iodation chimique que la thyroglobuline ^{125}I déjà iodée biologiquement dans les coupes. L'iodation chimique de la protéine non halogénée (17 S) obtenue en présence de PTU et ClO_4^- conduit aux mêmes résultats.

Discussion. — L'existence d'une préthyroglobuline non iodée était déjà implicitement admise dans des schémas d'activité thyroïdienne proposés par divers auteurs; toutefois, sa formation dans la glande demeurait hypothétique et, *a fortiori*, aucun de ses caractères n'avait pu être étudié. Les résultats exposés ci-dessus : 1° l'existence d'une protéine (17 S) marquée par ^{3}H ou ^{14}C-Tyr et ne contenant ni MIT, ni DIT marquées par ces isotopes; 2° la biosynthèse de cette protéine en présence de PTU et ClO_4^-; 3° l'augmentation du coefficient de sédimentation de celle-ci par iodation chimique — permettent de la considérer comme une préthyroglobuline.

Les conclusions suivantes découlent des résultats obtenus :

1. Les coupes de corps thyroïde de mouton maintenues en survie synthétisent une préthyroglobuline non iodée de coefficient de sédimentation 17 S; l'iodation intervient, par contre, sur des molécules préformées.

2. La polymérisation des précurseurs légers (3, 8 et 12 S) de la thyroglobuline (19 S) est indépendante de leur iodation; elle peut avoir lieu en l'absence de celle-ci.

3. L'iodation chimique de la préthyroglobuline (17 S) s'accompagne d'une modification conformationnelle qui se traduit par une augmentation du coefficient de sédimentation.

4. La mise en évidence de deux variétés de thyroglobuline permet d'envisager une localisation tissulaire différente pour l'une et l'autre et l'existence de deux sites d'iodation, l'un dans les vésicules colloïdes où seraient halogénées des molécules qui y seraient stockées, l'autre cellulaire,

où les molécules nouvellement synthétisées subiraient l'halogénation. Le premier serait pratiquement le seul actif au cours de l'incubation des coupes *in vitro*.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) Ce travail a été réalisé avec l'assistance technique de Mlle Jeanine Osty.

(2) R. W. Seed et I. H. Goldberg, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 50, 1963, p. 275.

(3) S. Lissitzky, M. Roques, J. Torresani, Cl. Simon et S. Bouchilloux, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 16, 1964, p. 249.

(4) J. Nunez, J. Mauchamp et J. Roche, *Biochim. Biophys. Acta*, 86, 1964, p. 361.

(5) J. Nunez, J. Mauchamp et J. Roche, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 755.

(6) I. H. Goldberg, R. W. Seed, A. B. Schneider et H. G. Sellin, *Federation Proc.*, 23, 1964, p. 434.

(7) H. Edelhoch et R. E. Lippoldt, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 2788.

(Laboratoire de Biochimie générale et comparée, Collège de France, Paris.)

BIOPHYSIQUE. — *Sur un injecteur à retardement pour la centrifugation analytique zonale.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Deschepper** et **Roland van Rapenbusch**, présentée par M. Francis Perrin.

Les auteurs décrivent une nouvelle technique d'introduction d'un liquide dans une cellule analytique au cours même de la centrifugation. Ils ont créé, à cet usage, une pièce auxiliaire, appelée injecteur, qui, après remplissage et mise en place, se vide automatiquement dans la cellule à un moment déterminé.

Deux méthodes récentes [(1), (2)] de la centrifugation analytique mettent en jeu le transport de minces couches d'une solution de macromolécules à travers un solvant contenu dans une cellule.

Ces procédés requièrent l'emploi de dispositifs spéciaux qui introduisent la solution dans la cellule, pendant la centrifugation. Aucun de ceux à présent connus ne permet d'attendre l'obtention d'une haute vitesse de régime.

Par ailleurs, il est nécessaire (3) que la couche soit supportée par un gradient de densité (4). Ce dernier, engendré par les petites molécules du solvant, peut être préformé si un mécanisme de temporisation diffère l'arrivée de la solution dans la cellule : ceci permet au solvant d'atteindre, par centrifugation, l'état d'équilibre de sédimentation-diffusion.

Aussi, avons nous mis au point un injecteur à retardement, d'un genre nouveau, à membrane de retenue.

Nous décrivons ce système, son fonctionnement et, enfin, les conséquences de l'injection de la couche sous une accélération très élevée (250 000 g).

Description. — L'injecteur, en duralumin, se présente sous une forme cylindrique pour pouvoir s'adapter sur la pièce centrale d'une cellule commerciale (5). Il ne pèse, au repos, que 950 mg.

La figure 1 en représente une coupe passant par les deux trous borgnes de serrage.

Le bouchon vissable, comporte un réservoir R, qu'un joint J, en « parafilm » (6), permet de rendre étanche après remplissage. Ce réservoir a une contenance de 8 μl; il est possible par alésage d'accroître sa capacité jusqu'à 40 μl. La coupelle, intérieurement filetée, est percée d'un canal C, dont le diamètre peut, au choix, avoir une valeur comprise entre 0,1 et 1,5 mm.

Fonctionnement. — La mécanique du retard a pour moteur la force centrifuge qui provoque un écoulement lent du « parafilm » dans le canal. Le joint s'amincit plus vite au centre qu'à la périphérie. Lorsqu'il ne peut plus soutenir sa propre charge et le poids de la solution sus-jacente, il se produit une rupture franche : le liquide gicle alors dans le compartiment d'analyse comme en témoigne l'apparition d'une bande opaque

sur l'image de la cellule de par la déviation extrême des rayons lumineux, à l'endroit où solution et solvant entrent en contact.

Si la masse de liquide dans le réservoir et le diamètre du canal sont tels que l'amincissement du joint soit suffisamment rapide, le liquide giclera pendant la période d'accélération comme le montrent les courbes de

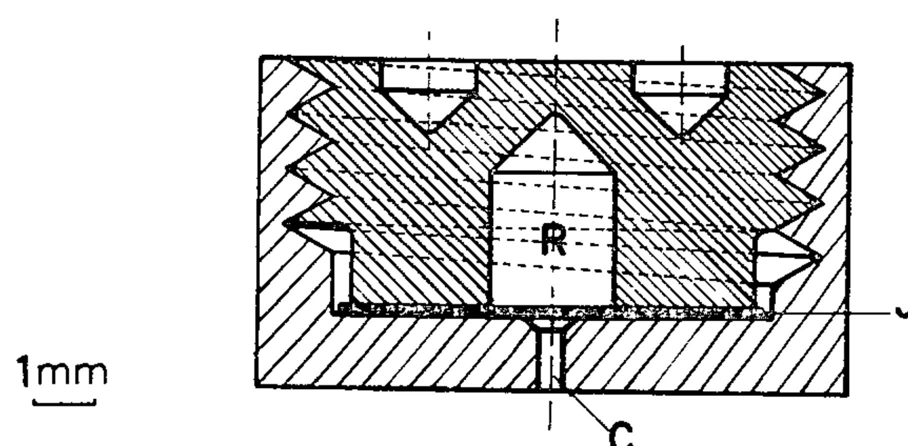


Fig. 1. — Vue en coupe de l'injecteur.

la figure 2 (obtenues en maintenant constante, à 2 t. s^{-2}, l'accélération angulaire du rotor). Ces courbes, relatives à des essais effectués, à 20°C, avec une même épaisseur de joint (0,12 mm), donnent de plus la reproductibilité de la vitesse angulaire atteinte au moment de la rupture.

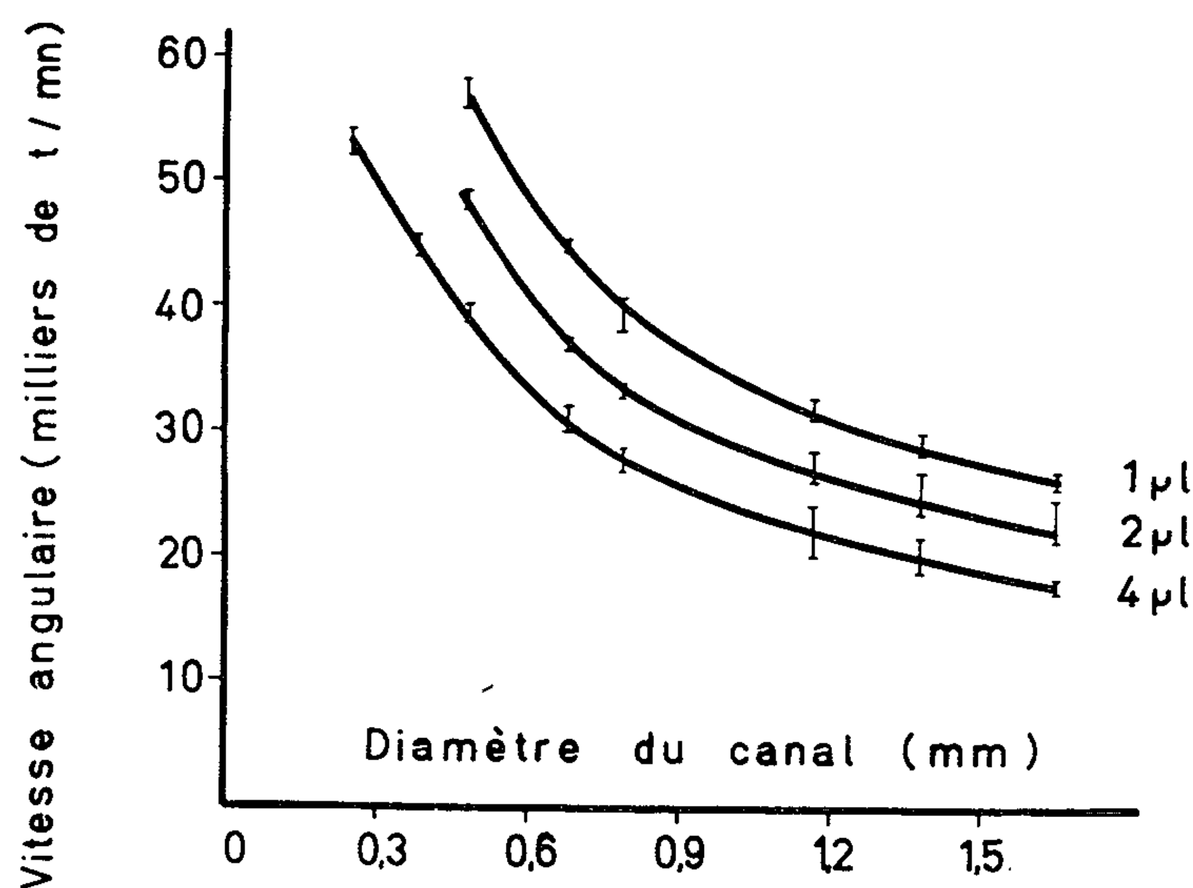


Fig. 2.

Sinon, l'injection ne se produira qu'après obtention de la vitesse constante programmée et l'on peut alors mesurer de manière directe la durée de rétention.

En choisissant des valeurs convenables de la masse de liquide, du diamètre du trou et de l'épaisseur du joint on pourra fixer à l'avance l'instant de l'injection. En particulier, si on le désire, on pourra ne provoquer cette dernière qu'après le temps nécessaire à la formation, dans la cellule d'un gradient de densité.

Conséquences de l'injection sous 250 000 g. — L'entraînement du rotor à 60 000 t/mn communique aux parois du canal une accélération égale à 250 000 g.

Quand l'injection se déclenche dans ces conditions, les molécules éjectées arrivent dans la cellule avec une vitesse moyenne de l'ordre de 70 m/s. Leur ralentissement, par diffusion dans le solvant, les répartit, en une fraction de seconde, dans une couche dont la profondeur est bien supérieure à l'épaisseur correspondant au volume introduit et calculée d'après la section de la cellule (exemple : 0,02 mm pour 1 mm^3).

On peut déterminer la profondeur de pénétration en plaçant dans la cellule un solvant binaire H_2O-KCl 2M et en injectant 1 mm^3 d'eau; le cliché photographique, tiré quelques secondes après la rupture du joint, indique que le freinage s'étale sur 0,35 mm. Aussi la molarité en KCl de la couche s'établit tout de suite à 1,9 M puis s'équilibre, en quelques minutes, avec celle du solvant demeuré indemne.

Dans le cas d'un soluté macromoléculaire, il ne semble pas, d'après des essais préliminaires, que cette technique d'injection ait altéré la structure des protéines utilisées; toutefois une plus longue expérience reste à acquérir pour préciser ce point.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) R. Cohen, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3513.
(2) J. Vinograd, R. Bruner, R. Kent et J. Weigle, *Proc. N. A. S.*, 49, 1963, p. 902.
(3) R. Svensson, L. Hagdahl et K. D. Lerner, *Science Tools*, 4, 1957, p. 1.
(4) M. K. Brakke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 1847.
(5) Référence 305090 du catalogue Spinco SB-200, Beckman, Palo Alto, U. S. A.
(6) American Can Company, Menesha, Wisconsin, U. S. A.

(Laboratoire de Biochimie physique, Institut de recherches sur les maladies du sang, Hôpital Saint-Louis, Paris.)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Phyllantine et phyllantidine, alcaloïdes du* Phyllantus discoïdes *Muell. Arg.* (*Euphorbiacées*). Note (*) de

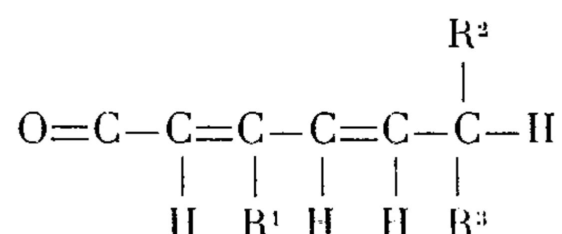
MM. **Joseph Parello** et **Somashekhar Munavalli**, présentée par M. Marcel Delépine.

Deux nouveaux alcaloïdes, la phyllantine, $C_{14}H_{17}O_3N$, F 96-98°, $[\alpha]_D^{20°}$ — 898°, et la phyllantidine, $C_{13}H_{15}O_3N$, F 169-170°, $[\alpha]_D^{20°}$ — 450°, ont été isolés des écorces de racines du *Phyllantus discoïdes*. La structure de ces alcaloïdes est voisine de celle de la sécurinine; la phyllantine est une méthoxysécurinine.

La phyllochrysine et la sécurinine avaient été précédemment isolées des écorces de racines du *Phyllantus discoïdes* [1]; l'examen des alcaloïdes totaux par chromatographie sur couche mince indique de plus la présence de deux alcaloïdes mineurs qui ont pu être séparés par chromatographie préparative sur couche mince.

L'alcaloïde le moins polaire, de R_f supérieur à celui de la sécurinine, a été nommé *phyllantidine* et se présente sous forme de fines aiguilles blanches, après cristallisation d'un mélange de chloroforme et d'oxyde d'isopropyle, F 169-170° (Kofler, non corrigé), $[\alpha]_D^{20°}$ — 450° ($CHCl_3$, $c = 0,33$) correspondant à la formule brute $C_{13}H_{15}O_3N = 233,26$ (trouvé par spectrométrie de masse : 233), calculé %, C 66,93; H 6,48; O 20,58; N 6,01; trouvé %, C 66,78; H 6,64; O 20,46; N 6,18.

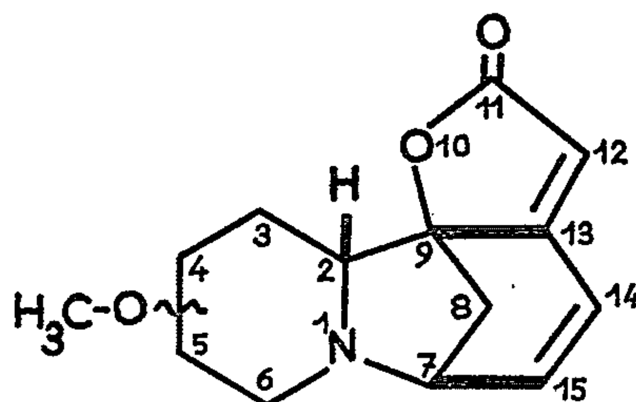
Le spectre infrarouge (CCl_4) montre la présence d'une γ-lactone α, β-insaturée : 1775 cm^{-1} (intense), 1785 et 1825 cm^{-1} (épaulements); il faut noter l'absence de tout groupement OH. L'enchaînement



est mis en évidence par la spectroscopie ultraviolette (bande d'absorption à $\lambda_{max}^{EtOH} = 258$ mμ, log ε = 4,20, qui reste inchangée par passage en milieu acide ou basique) et de R. M. N. Le comportement, en spectrométrie de masse, de la phyllantidine étant semblable à celui de la sécurinine ou de son diastéréoisomère, la phyllochrysine, prouve que sa structure est voisine de celle de ces deux alcaloïdes ($C_{13}H_{15}O_2N$); la nature de la fonction chimique dans laquelle est inclus l'atome d'oxygène supplémentaire reste à préciser.

La *phyllantine* présente un R_f intermédiaire entre ceux de la sécurinine et de la phyllochrysine, ce dernier alcaloïde étant le plus polaire des quatre bases contenues dans les racines du *P. discoïdes*.

La phyllantine se présente sous forme de cristaux jaunes obtenus par cristallisation d'un mélange d'acétone et d'oxyde d'isopropyle, F 96-98° (Kofler, non corrigé), $[\alpha]_D^{20°}$ — 898° ($CHCl_3$, $c = 0,98$) correspondant à la formule $C_{14}H_{17}O_3N = 247,28$ (trouvé par spectrométrie de masse : 247), calculé %, C 67,99; H 6,93; O 19,41; N 5,66; trouvé %, C 67,87; H 7,09; O 19,65; N 5,89. Les déterminations physiques obtenues par spectrométrie infrarouge, de masse, de R. M. N. et ultraviolette montrent que la structure de la phyllantine doit être formulée comme étant celle d'une méthoxysécurinine; le groupement méthoxyle est situé sur le cycle pipéridinique en position 3, 4 ou 5 :



Le spectre infrarouge (CS_2) de la phyllantine montre la présence d'une γ-lactone α, β-insaturée : 1800 cm^{-1} (faible) et 1775 cm^{-1} (intense). Les autres bandes d'absorption caractéristiques prouvent la présence de deux doubles liaisons : 1648 cm^{-1}, $>C=C<$; 852 cm^{-1}, $RR'C=CR''H$; 688 cm^{-1}, $\genfrac{}{}{0pt}{}{R^1}{H}>C=C<\genfrac{}{}{0pt}{}{R^2}{H}$; la présence d'un groupement OCH_3 entraîne l'apparition de plusieurs bandes de forte intensité contre 1090 et 1120 cm^{-1}.

Le spectre de masse de la sécurinine (ou de son diastéréoisomère, la phyllochrysine) est composé essentiellement ([1]) des pics 134 ($C_8H_6O_2^+$), 106 ($C_7H_6O^+$), 78 ($C_6H_6^+$) et 84 ($C_5H_{10}N^+$); les trois premiers pics sont dus à des ions ne comportant pas l'atome d'azote tandis que le pic *m/e* 84 représente la partie azotée de la molécule. Dans le spectre de la phyllantine, l'apparition des pics à *m/e* 134, 106 et 78 montre que cet alcaloïde se comporte, sous l'impact électronique, d'une façon tout à fait analogue à la sécurinine (ou la phyllochrysine), ce qui est en faveur de la formule proposée; de plus, le pic *m/e* 114 (84 + 30) et 82 (perte de méthanol à partir de 114) montrent que le groupement méthoxyle se trouve sur le noyau pipéridinique; un autre pic important, dans le spectre de masse de la phyllantine, *m/e* 216 (M^+ — 31) fait intervenir dans sa formation la position du OCH_3 dans la molécule.

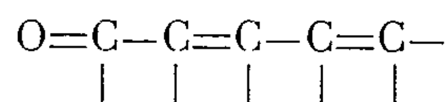
Le spectre de R. M. N. de la phyllantine a été effectué en solution à 6 % dans $CDCl_3$. Les déplacements chimiques sont mesurés en unités δ par rapport à la raie du tétraméthylsilane, pris comme référence interne;

les constantes de couplage J sont données en hertz. On observe 2 protons (H_{14} et H_{15}) entre 6,15 et 6,75, constituant la partie AB (8 raies) d'un système ABX : $J_{14,15} = 9,2$, $J_{15,7} \simeq 4$, $J_{14,7} \simeq 1$; 1 proton (H_{12}) sous forme de singulet à 5,55; 1 proton ayant l'allure d'un triplet à 3,82; 1 proton du type —O—CH (H_3, H_4 ou H_5) sous forme d'un quintuplet régulier à 3,62 : $J_{moyen} \simeq 3,2$; 3 protons (O—CH_3) sous forme d'un singulet à 3,23; 4 protons entre 2,30 et 3,00; 5 protons entre 1,50 et 2,10. En prenant pour base de l'intégration l'intensité du O—CH_3, le nombre total d'hydrogènes est $17,1 \pm 0,3$.

La différence la plus remarquable entre les spectres de la sécurinine et de son diastéréoisomère, la phyllochrysine, est le déplacement chimique très différent que présente le proton H_2 dans ces deux composés : sécurinine, 2,02; phyllochrysine, 3,67; ceci est dû à la différence de configuration au niveau de C_2 et à la différence de fusion des cycles A et B : *cis* pour la sécurinine, *trans* pour la phyllochrysine (2); encore que moins accentuée la différence de déplacement chimique de H_{12} (sécurinine, 5,54; phyllochrysine, 5,74) est cependant caractéristique. Pour la phyllantine, le déplacement chimique de H_{12} est 5,55; le déplacement chimique de H_2 doit être compris entre 2,30 et 3,00; par conséquent, la stéréochimie de la phyllantine apparaît identique à celle de la sécurinine en ce qui concerne les centres d'asymétrie N_1—C_2 et C_7—C_9; cependant, le déplacement chimique de H_2 différent dans les deux composés comparés doit être attribué à l'influence du OCH_3 placé dans le cycle pipéridinique dans le cas de la phyllantine.

L'apparition d'un quintuplet régulier pour le proton en α du groupement OCH_3 prouve que ce proton possède *deux* groupements CH_2 en position α; par conséquent, le groupement OCH_3 doit être fixé en position 3, 4 ou 5 sur le cycle pipéridinique; l'emploi de la méthode de double résonance permettra de décider entre ces éventualités.

Spectre ultraviolet : La présence du chromophore



est mise en évidence par la spectrométrie ultraviolette qui montre, dans le cas de la phyllantine, une absorption à $\lambda_{max}^{EtOH} = 256$ mμ, $\log \varepsilon = 4,32$ semblable à celle de la sécurinine $\lambda_{max}^{EtOH} = 256$ mμ, $\log \varepsilon = 4,15$; la présence d'une seconde bande d'absorption responsable de la couleur jaune du produit à $\lambda_{max}^{EtOH} = 327$ mμ, $\log \varepsilon = 3,24$ qui disparaît par acidification, prouve que la configuration relative des centres d'asymétrie N_1—C_2, C_7—C_9 doit être la même que dans la sécurinine $\lambda_{max}^{EtOH} = 325$ mμ, $\log \varepsilon = 3,23$.

De plus, la valeur du pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{20°}$ — 898° et l'obtention d'une courbe de dichroïsme circulaire négative ($\Delta\varepsilon_{324-328}$ = — 13,6; dioxanne) prouvent que la configuration absolue de ces centres est la même que celle de la molécule de sécurinine.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) J. Parello, A. Melera et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 898.

(2) Z. Horii, M. Ikeda, Y. Tamura, S. Saito, M. Suzuki et K. Kodera, *Chem. Pharm. Bull.*, 12, 1964, p. 1118.

(*C. N. R. S., Institut de Chimie des Substances naturelles à Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Identification d'esters des acides cinnamiques et de l'acide tartique dans les limbes et les baies de* V. vinifera. Note (*) de M. **Pascal Ribéreau-Gayon**, présentée par M. André-Romain Prévot.

Les feuilles de vigne, les pellicules de raisins, également le vin, contiennent des esters des acides cinnamiques et de l'acide tartrique (acides monopara-coumaryltartrique, monocaféyltartrique et monoférulyltartrique); par contre, la présence de dérivés de l'acide quinique (acide chlorogénique), souvent signalée, n'a pas pu être confirmée.

Dans une Note précédente [1], nous avons identifié et déterminé semi-quantitativement, dans le raisin et dans le vin de *V. vinifera*, trois acides cinnamiques et sept acides benzoïques présents essentiellement sous forme de combinaisons faisant intervenir des liaisons de type ester. Nous avons signalé également la présence en quantité appréciable, dans le vin seulement, d'un corps inconnu ayant les caractères d'un composé phénolique; cette substance a été identifiée récemment, en collaboration avec Sapis [2], au tyrosol, ou alcool *p*-hydroxyphényléthylique, formé par la levure au cours de la fermentation alcoolique aux dépens de la tyrosine.

Nous envisageons, dans ce nouveau travail, la nature des combinaisons dans le cas des acides cinnamiques. En ce qui concerne les acides benzoïques, la nature de leurs combinaisons dans le raisin, comme d'ailleurs dans les autres espèces végétales [3], n'est toujours pas élucidée; on sait seulement que l'acide gallique est un constituant des tanins.

Au cours de nos études sur les anthocyanes des raisins [4], nous avons montré que les acides cinnamiques, principalement l'acide *p*-coumarique, interviennent dans la constitution de certains pigments de cette famille.

En outre dans le cas du raisin et du vin, la présence d'acide chlorogénique (acide caféylquinique) a été signalée par Hennig et Burkhardt [5] en 1957. En 1958, Sondheimer [6] a séparé, par chromatographie sur colonne d'acide silicique, à partir de 100 g de raisins de la variété Steuben, 140 mg d'acide chlorogénique, 20 mg d'acide isochlorogénique, 2 mg d'acide néochlorogénique et 20 mg d'un autre isomère non identifié. Cependant la même année, Weurman et de Rooij [7] ont montré que les raisins de la variété Alicante contiennent différents dérivés des acides cinnamiques mais pas l'acide chlorogénique lui-même.

Nous avons abordé cette étude à partir de feuilles de vigne, de pellicules de raisins noirs et de vin rouge de *V. vinifera* (variété Cabernet-Sauvignon); les composés phénoliques des pellicules de raisins et des feuilles sont extraits en milieu aqueux après broyage. La solution aqueuse ainsi obtenue, ou le vin, est épuisée à plusieurs reprises par l'acétate d'éthyle; les combinaisons des acides cinnamiques sont étudiées à partir de cet extrait après concentration.

Un premier fractionnement est effectué par chromatographie préparative sur papier Whatman n° 1, en utilisant un solvant à base d'acétate d'éthyle et de pyridine [8]. On sépare ainsi deux bandes fluorescentes, I et II, dont les R_f sont respectivement 0,44 et 0,50; l'acide chlorogénique a, dans les mêmes conditions, un R_f de 0,76.

Après élution des bandes chromatographiques, I et II ont été rechromatographiés dans le butanol-acétique. On obtient ainsi trois corps I*a*, I*b* et II qui ont également été isolés par élution et dont les principales caractéristiques sont données dans un tableau; la concentration de I*b* est faible par rapport à celles de I*a* et II. Dans le butanol-acétique, le R_f de I*a* (0,55) est très voisin de celui de l'acide chlorogénique (0,57); ce solvant ayant été utilisé très fréquemment, on comprend que I*a* ait pu être confondu avec l'acide chlorogénique.

Caractéristiques des combinaisons des acides cinnamiques de V. vinifera.

	Fluorescence		R_f (*).			Maximums d'absorption (mμ).	
	ultraviolette.	ultraviolette + NH_3.	1.	2.	3.	EtOH.	EtONa 0,002 M.
I*a*.....	Bleu	Vert	0,53	0,55	0,44	330, 300, 245	385, 312, 265
I*b*.....	Bleu	Bleu vert	0,70	0,64	0,48	–	–
II.....	Incolore	Violet	0,74	0,69	0,50	311, 297, 225	372, 312, 230

(*) Solvant 1 : phase supérieure du mélange [9] : isobutylméthylcétone, acide formique, eau (3, 1, 2).
Solvant 2 : phase supérieure du mélange : butanol normal, acide acétique, eau (4, 1, 5).
Solvant 3 : phase supérieure du mélange [8] : acétate d'éthyle, pyridine, eau (2, 1, 2).
Les R_f trouvés pour l'acide chlorogénique dans ces trois solvants sont : 0,42, 0,57 et 0,76.

Après saponification, réacidification et extraction par l'éther, on identifie sans difficulté, respectivement à partir de I*a*, I*b* et II, les acides caféique, férulique et *p*-coumarique. Cela pouvait d'ailleurs être prévu par la considération de la fluorescence qui est, pour chaque combinaison, identique à la fluorescence de l'acide cinnamique qu'elle contient.

Le spectre d'absorption de I*a*, dérivé de l'acide caféique, en milieu neutre (EtOH) et en milieu alcalin (EtONa), est identique à celui de l'acide chlorogénique; on peut donc supposer que I*a*, et par analogie I*b* et II, font intervenir, comme l'acide chlorogénique, une liaison ester entre la fonction acide de l'acide cinnamique et une fonction alcool d'une autre molécule. Nous avons d'abord pensé que cette deuxième molécule pouvait être une molécule de sucre, à la suite du travail de Harborne et Corner [10] qui a mis en évidence l'importance des combinaisons des acides cinnamiques et des glucides. Cependant la recherche des glucides par chromatographie, après saponification et réacidification sur résine Dowex 50, nous a donné des résultats négatifs.

Par contre nous avons toujours, par chromatographie dans plusieurs solvants, identifié l'acide tartrique comme constituant de ces combinaisons; les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant comme solvant

la phase supérieure du mélange : butanol normal, acide formique, eau (60, 12, 90), et comme révélateur une solution saturée de méta-vanadate d'ammonium qui donne avec l'acide tartrique un spot rouge orangé sur fond jaune vert. D'autre part l'addition, au produit de saponification de ces combinaisons, d'acide *l*-tartrique et d'un sel de calcium, donne un précipité de racémate de calcium qui confirme la présence d'acide *d*-tartrique. Enfin nous nous sommes assurés que l'identification de cet acide n'est pas un artefact et qu'il ne provient pas de l'acide libre présent dans les différents organes de la vigne et dans le vin.

Des combinaisons faisant intervenir des liaisons esters entre la fonction acide de l'acide caféique et les fonctions alcools de l'acide tartrique (acide dicaféyltartrique et monocaféyltartrique) ont été isolées dans les feuilles de chicorée [(11), (12)]; nous devons au Docteur M. L. Scarpati (Institut de Chimie organique, Université de Rome) des échantillons de ces deux esters. Nous avons ainsi pu montrer, par chromatographie dans plusieurs solvants, que I*a* est identique à l'acide monocaféyltartrique; par analogie I*b* et II sont les acides monoférulyltartrique et monoparacoumaryltartrique. La présence de ces deux corps, dans le raisin et dans le vin, n'avait jamais été signalée.

L'identification de ces combinaisons de l'acide tartrique présente un intérêt biochimique évident, en particulier à l'égard du mécanisme de la biosynthèse de cet acide qui est actuellement inconnu. Il faudra tenir compte de cette notion nouvelle d'acide tartrique combiné dans les études de la formation de cet acide utilisant les molécules marquées au radiocarbone [(13), (14)]; dans ces conditions on obtient difficilement de l'acide tartrique marqué, mais les expérimentateurs n'ont jamais envisagé l'acide tartrique engagé dans des combinaisons pouvant servir d'intermédiaires dans les réactions du métabolisme.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) P. Ribéreau-Gayon, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4108.
(2) P. Ribéreau-Gayon et J.-C. Sapis, Résultats non publiés.
(3) E. C. Bate-Smith, in *Wood extractive*, W. E. Hillis, Academic Press, 1962.
(4) P. Ribéreau-Gayon, *Recherches sur les anthocyanes des végétaux, Application au genre* Vitis (*Thèse Sciences physiques*, Paris, 1959).
(5) K. Hennig et R. Burkhardt, *Weinburg u. Keller*, 4, 1957, p. 374.
(6) E. Sondheimer, *Arch. Biochem. Biophys.*, 74, 1958, p. 131.
(7) C. Weurman et C. de Rooij, *Chem. and Ind.*, 1958, p. 72.
(8) J. Loche et J. Chouteau, *C. R. Acad. agric.*, 44, 1963, p. 1017.
(9) J. Jan et W. W. Reid, *Chem. and Ind.*, 1959, p. 655.
(10) J. B. Harborne et J. J. Corner, *Biochem. J.*, 81, 1961, p. 242.
(11) M. L. Scarpati et G. Oriente, *Tetrahedron*, 4, 1958, p. 43.
(12) M. L. Scarpati et A. d'Amico, *Ric. Scient.*, 30, 1960, p. 1746.
(13) J. Gyr, *Le métabolisme des acides organiques dans les feuilles de* Pelargonium peltatum *L.* (*Thèse Sciences naturelles*, Paris, 1961).
(14) G. Ribéreau-Gayon et P. Ribéreau-Gayon, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 778.

(*Laboratoire d'œnologie et Chimie agricole de la Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence, Gironde.*)

BIOCHIMIE. — *Incorporation préférentielle des acides gras élaïdisés en position γ des phospholipides hépatiques du Porc.* Note (*) de

Mmes **Jeanine Raulin**, **Danielle Lapous**, MM. **Pierre Dauvillier** et **Alain Rérat**, présentée par M. Robert Courrier.

L'étude de la distribution des acides gras dans la phosphatidyléthanolamine et la -choline du foie de Porc indique que les acides élaïdisés exogènes et les acides saturés s'incorporent préférentiellement en position γ. Comme il en est de même dans les lipides de la plupart des autres espèces animales, on peut se demander s'il est nécessaire d'admettre que, chez le Porc, les acides gras sont distribués selon un processus particulier quelle que soit leur origine : endogène ou exogène.

Des études précédentes ([1]), ([2]) nous ont permis de constater que dans les triglycérides de réserve du Porc comme dans ceux du Rat, les acides gras insaturés de forme *trans* estérifient préférentiellement les alcools primaires du glycérol. Cette observation laisse présumer un même mode d'incorporation des acides gras exogènes dans les lipides corporels de ces deux espèces animales bien qu'on ait pu admettre jusqu'à présent l'existence de règles de distribution différentes chez le Rat et chez le Porc. Cette hypothèse demandait à être étayée par une étude parallèle des phospholipides des principaux organes. Peut-on retrouver dans les phospholipides de ces organismes, un mode d'incorporation préférentiel des acides gras élaïdisés exogènes ? C'est la question que nous nous sommes posés. Pour tenter d'y répondre nous avons entrepris l'étude de la distribution des acides gras dans les phospholipides hépatiques du Porc auquel on a administré un régime riche en acides gras de forme *trans* [Raulin, Nguyen Thi Thé et R. Jacquot ([3])].

Le procédé mis en œuvre pour localiser les acides gras au sein des phospholipides consiste à en effectuer l'hydrolyse enzymatique par la phospholipase A du venin de serpent puis à analyser la composition en acides gras des produits de la réaction. Le rôle de la phospholipase A du venin de serpent est bien connu. Il est le même si le substrat est élaïdisé [Dauvillier, de Haas, Van Deenen et Raulin ([4])] ou s'il est de forme *cis*, cette enzyme possédant un effet catalytique préférentiel sur l'hydrolyse des liaisons esters formées avec les alcools secondaires du glycérol, les acides gras libérés étant situés à l'origine en position β des glycérophospholipides [de Haas et Van Deenen ([5])].

Le protocole expérimental adopté pour cette étude est le suivant : De jeunes porcs en croissance (souche Large White) reçoivent en « pair feeding » pendant 113 jours un régime équilibré renfermant 15 % d'huile d'arachide. Cette huile raffinée est administrée soit telle quelle, soit après isomérisation géométrique de 60 % des acides gras, soit encore après mélange de ces deux huiles qui par ailleurs possèdent exactement la même

composition en acides gras. L'aliment distribué est donc élaïdisé à raison de 0,6 ou de 9 %.

Après l'abattage, on prélève les foies dont on extrait les lipides par la méthode de Bligh et Dyer [6] et l'on précipite les phospholipides par l'acétone. La séparation des phosphatidyléthanolamines (PE) et des phosphatidylcholines (PC) est effectuée à la fois et dans un même lot par passage sur colonne d'acide silicique et par précipitation des lécithines à l'état de sels de cadmium selon la méthode de Pangborn [7]. On purifie ensuite les PE par passage sur colonne de DEAE-cellulose selon la méthode de Rouser [8] pour en exclure toute trace de phosphatidylsérine. On obtient ainsi des substrats phospholipidiques suffisamment purs pour ne présenter qu'une seule tache à l'analyse chromatographique en couche mince.

L'hydrolyse enzymatique des PE et des PC hépatiques du Porc par la phospholipase A du venin de serpent est alors effectuée en parallèle soit au sein du système tampon borate (Ca^{++})-éther selon la méthode de Van Deenen [9], soit uniquement en milieu aqueux (tampon borate) après homogénéisation ultrasonique sur les indications de Dawson [10]. Après 1 h d'incubation à 20°C avec agitation magnétique, l'hydrolyse des phospholipides en composés lyso- et acides gras libres est pratiquement complète. On sépare ces substances par passage sur colonne d'acide silicique et l'on convertit leurs acides gras en esters méthyliques. Puis on analyse leur composition en acides gras par chromatographie gaz-liquide et l'on détermine le taux de leur élaïdisation par spectrophotométrie infrarouge.

Les résultats de nos analyses sont consignés dans le tableau suivant :

Répartition de l'élaïdisation et distribution des principaux acides gras dans les phospholipides hépatiques du Porc.

Élaïdisation du régime (%)	Position dans la molécule	Élaïdisation (%)	Acides gras analysés — Composition (% molaires) C 16	C 16:1	C 18	C 18:1	C 18:2	C 20:4	Insaturés
			Phosphatidyléthanolamine						
0.....	β	< 1	3	Traces	7	15	14	57	86
	γ	< 1	10	»	77	8	2	2	12
6.....	β	6	4	1	8	17	19	33	70
	γ	13	11	1	53	22	6	4	33
9.....	β	11	8	2	9	32	18	13	65
	γ	29	7	Traces	48	28	7	Traces	35
			Phosphatidylcholine						
0.....	β	< 1	3	Traces	1	37	26	29	92
	γ	< 1	31	3	46	16	3	1	23
6.....	β	6	8	1	7	28	21	21	71
	γ	10	26	2	34	19	5	2	28
9.....	β	14	4	2	Traces	44	26	8	80
	γ	19	30	3	31	18	4	1	26

On observe une incorporation préférentielle des acides gras de forme *trans* en position γ des deux principaux constituants phospholipidiques du foie de Porc, l'élaïdisation des composés lyso- étant beaucoup plus importante que celle des acides gras libérés pendant l'incubation. Cette observation, déjà très nette dans les PC, acquiert toute son importance dans les PE le taux des acides élaïdisés incorporés en position γ étant plus de deux fois celui qui se trouve en position β. En ce qui concerne la distribution des acides gras dans ces molécules, on constate que les acides gras situés en position γ sont beaucoup moins riches en insaturés que le reste de la molécule bien que l'élaïdisation maximale se porte précisément sur cet emplacement. En effet, si la somme d'acides gras insaturés situés en position γ passe de 12 à 33 et 35 % du fait de l'élaïdisation des PE alors qu'elle reste approximativement stationnaire sur cette position dans les PC, ces valeurs sont encore bien en dessous des pourcentages d'acides gras insaturés localisés en position β de ces deux phopholipides. Bien que l'élaïdisation fasse, dans ce cas, diminuer au contraire la somme des acides gras insaturés qui passe de 86 à 65 % (PE) et de 92 à 80 % (PC) on voit que cette fraction, située en position β, conserve un fort degré d'insaturation imputable principalement à la présence des acides octadécamonoénoïque (C 18:1) et -diénoïques (C 18:2) et de l'acide eicosatétraénoïque (C 20:4). L'élaïdisation affecte peu le pourcentage de C 18:1 et C 18:2 situés en position β des PC alors qu'elle entraîne une élévation très importante de la teneur en C 18:1 des PE (100 %). Le pourcentage de C 20:4 diminue considérablement (80 %) en position β de ces deux phospholipides.

En conclusion, on observe chez le Porc comme chez le Rat, que les acides gras élaïdisés exogènes estérifient préférentiellement les alcools primaires du glycérol dans les molécules des glycérolipides corporels. Les molécules des PE sont beaucoup plus sensibles que celles des PC aux effets de l'incorporation d'acides gras de forme *trans*. L'élaïdisation des phospholipides hépatiques a pour conséquence primordiale une réduction spectaculaire de leur concentration en C 20:4, situé quasi-exclusivement en position β. La ressemblance très accusée du mode de distribution des acides gras dans les molécules phospholipidiques du Porc et des autres espèces animales [Rat : De Tomas et coll. (11); Lapin : Moore et Williams (12); Poulet : Peng et Dugan (13); Lait de vache : Hawke (14)] indique que la notion selon laquelle les acides gras insaturés sont localisés préférentiellement en positions αγ dans les lipides corporels du Porc alors qu'ils figurent en position β dans la plupart des autres lipides animaux gagnerait à être précisée de façon à mettre l'accent sur l'origine endogène ou exogène des acides gras incorporés.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) J. Raulin, C. Loriette et G. Clément, *Biochem. Biophys. Acta*, 70, 1963, p. 642.

([2]) C. Loriette, A. Rérat, J. Clément et J. Raulin, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3679.

([3]) J. Raulin, Nguyen Thi Thé et R. Jacquot, *Federation of European Bioch. Soc. 1rst Meeting*, London, 1964, Abstract A 123.

([4]) P. Dauvillier, G. H. de Haas, L. L. M. Van Deenen et J. Raulin, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4865.

([5]) G. H. de Haas et L. L. M. Van Deenen, *The Enzymes of Lipid Metabolism*, Desnuelle éditeur, Pergamon Press, 1961, p. 53.

([6]) F. G. Bligh et W. J. Dyer, *Can. J. Bioch. Physiol.*, 37, 1959, p. 911.

([7]) M. Pangborn, *J. Biol. Chem.*, 188, 1950, p. 471.

([8]) G. Rouser, A. J. Baumann, G. Kritchevsky, D. Heller et J. S. O'Brien, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 38, 1961, p. 544.

([9]) L. L. M. Van Deenen et G. H. de Haas, *Biochem. Biophys. Acta*, 70, 1963, p. 538.

([10]) R. M. C. Dawson, *Biochim. Biophys. Acta*, 70, 1963, p. 697.

([11]) M. E. de Thomas, R. R. Brenner et R. O. Peluffo, *Biochim. Biophys. Acta*, 70, 1963, p. 472.

([12]) J. H. Moore et D. L. Williams, *Biochim. Biophys. Acta*, Previews, 1964 (*Biochem. Biophys. Acta*, 55073).

([13]) C. Y. Peng et L. R. Dugan, *J. Amer. Oil Chemist's Soc.*, 41, 1964, p. 10; 38th A. O. C. S. Fall Meeting, Abstracts, n° 30.

([14]) J. C. Hawke, *J. Lipid Res.*, 4, 1963, p. 255.

(Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

HISTOCHIMIE. — *L'inhibition des monoamine-oxydases du cerveau de Rat par la β-phénylisopropylhydrazine et l'harmaline : étude histochimique de l'action de ces inhibiteurs et de leur antagonisme* [1]. Note (*) de MM. **Claude Bouchaud**, **René Couteaux** et **Jean Gautron**, présentée par M. Alfred Fessard.

Depuis que Zeller et coll. [2] ont mis en évidence les propriétés inhibitrices de l'isopropylhydrazide de l'acide isonicotinique (iproniazide) à l'égard des monoamine-oxydases (MAO), il a été montré que beaucoup d'autres substances sont douées de propriétés analogues. La plupart sont des hydrazides, comme l'iproniazide, ou des hydrazines, comme la β-phénylisopropylhydrazine (PIH). L'étude pharmacologique de l'iproniazide et de la PIH a établi qu'elles ont une longue durée d'action : leur injection fait apparaître une augmentation du taux cérébral des amines biogènes, substrats naturels des MAO, qui dure plusieurs jours. D'autres inhibiteurs ont, au contraire, une durée d'action beaucoup plus courte; c'est le cas de dérivés du noyau harmane, notamment de l'harmaline, dont l'administration détermine dans le cerveau une augmentation du taux des amines biogènes qui disparaît en quelques heures [3].

Parmi les recherches consacrées à l'étude du mécanisme d'action de ces deux types d'inhibiteurs, celles de Pletscher et coll. [4] ont clairement établi l'existence d'un antagonisme entre l'action de l'harmaline et celles de deux hydrazides, l'iproniazide et l'α-isopropylhydrazide de l'acide L-glutamique. Dans leurs expériences, l'effet de longue durée de l'hydrazide sur le taux cérébral des amines biogènes apparaît supprimé par l'action préalable de l'harmaline, exerçant un effet analogue, mais de courte durée. Pletscher et coll. ont considéré comme probable que cet antagonisme entre l'harmaline et les hydrazides traduise une compétition entre les inhibiteurs au niveau du même récepteur de la MAO. En précédant l'hydrazide, l'harmaline bloquerait le récepteur de la MAO et le protégerait contre l'attaque de l'hydrazide.

Explication des Figures.

Planche I.

Étude histochimique du pouvoir inhibiteur de l'iproniazide, de la PIH et de l'harmaline sur les MAO du noyau interpédonculaire.

Mise en évidence des activités enzymatiques par la méthode de Glenner et coll. sur des coupes transversales de cerveaux de rats dont les hémisphères cérébraux ont été enlevés.

Fig. a_1 à a_7 : Iproniazide; Fig. b_1 à b_7 : PIH; Fig. c_1 à c_7 : harmaline.
Concentration de l'inhibiteur (10^{-3} M, ..., 10^{-8} M) : — 3, ..., — 8; T, témoin.

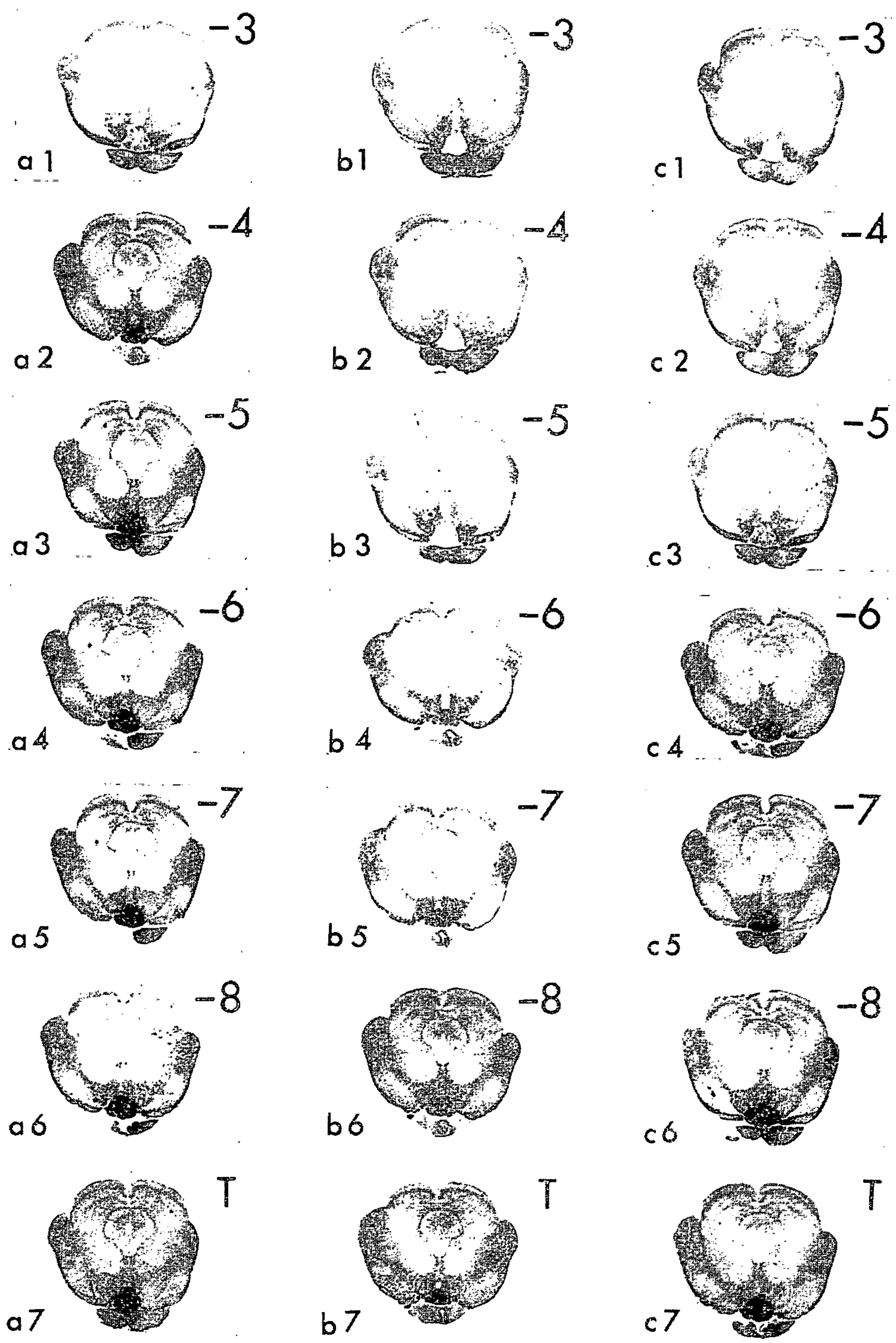
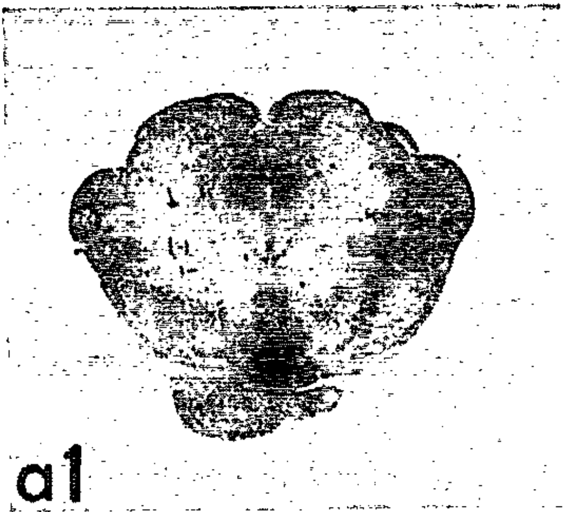
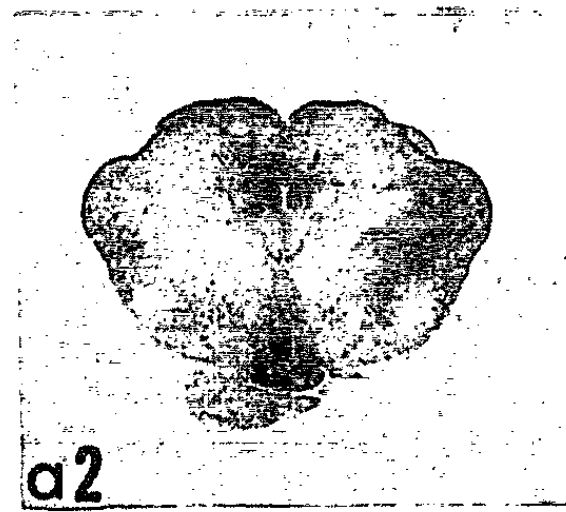
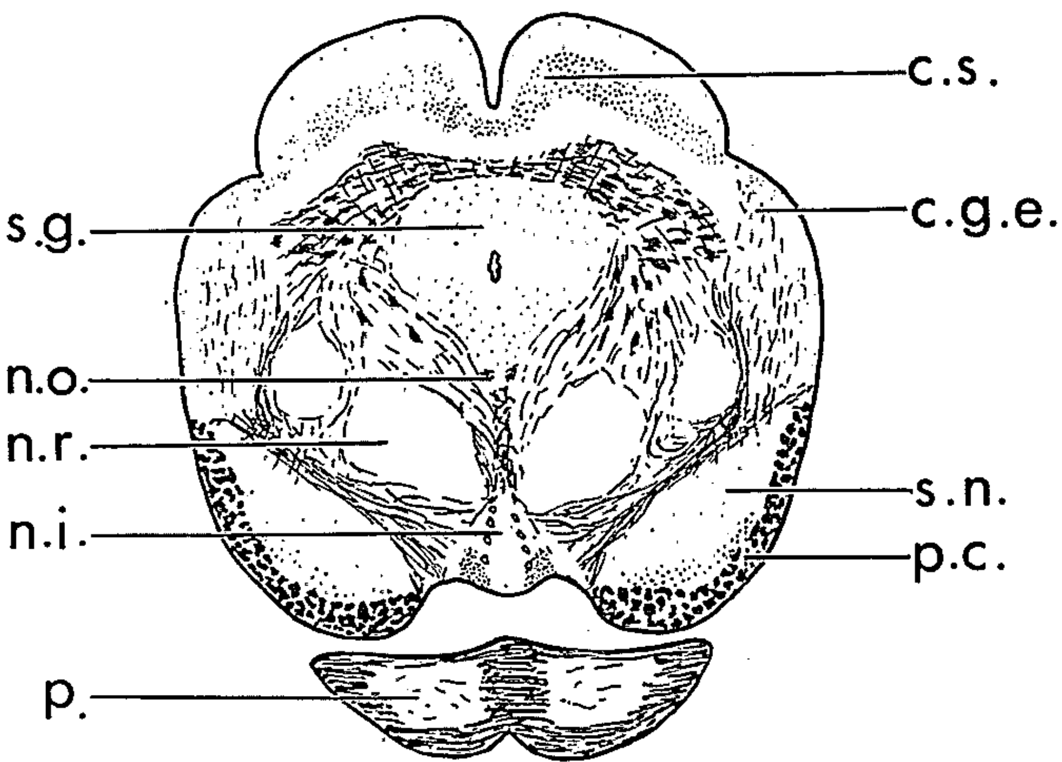
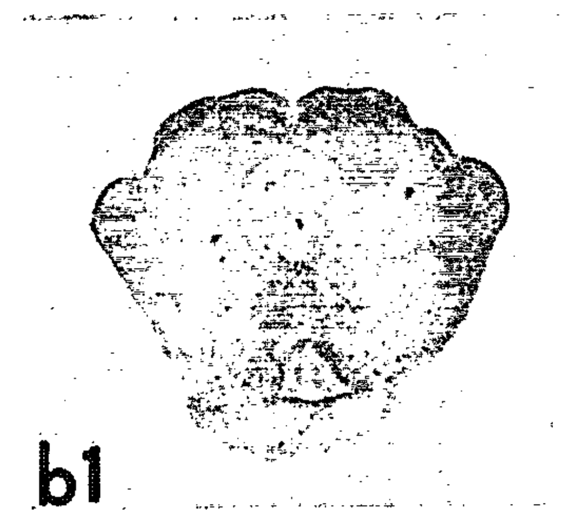

-3
a 1
-3
b1
-3
c1
-4
a 2
-4
b 2
-4
c 2
-5
a 3
-5
b 3
-5
c3
-6
a 4
-6
b 4
-6
c 4
-7
a 5
-7
b 5
-7
c5
-8
a 6
-8
b6
-8
c 6
T
a 7
T
b 7
T
c 7

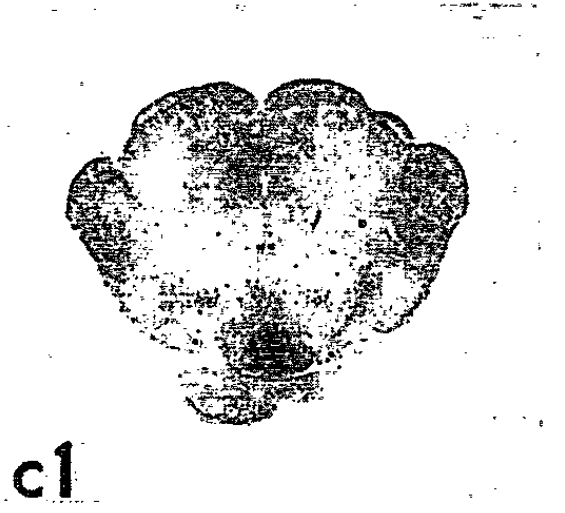
Planche II.

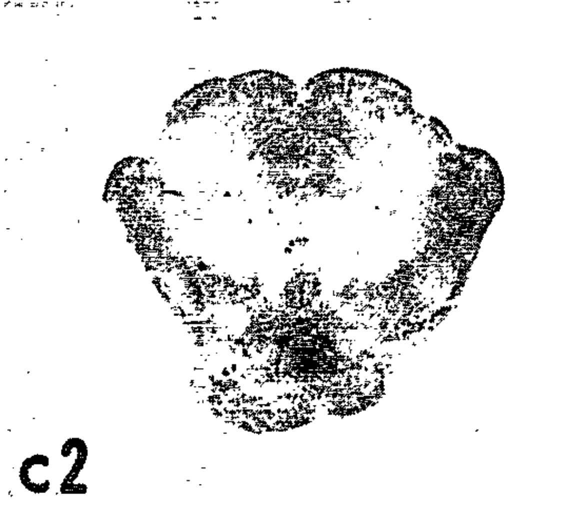


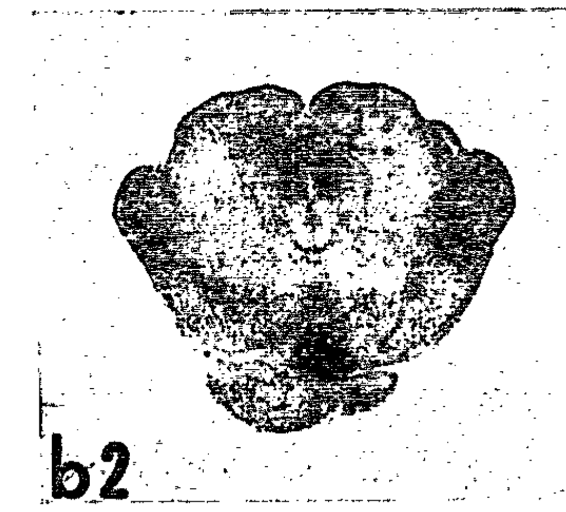


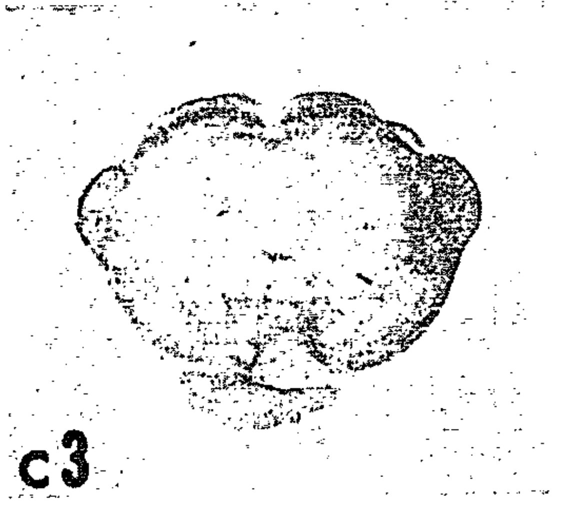












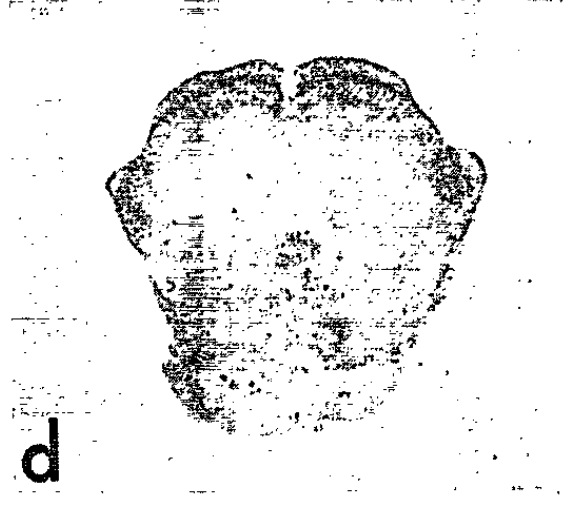


Planche II.

Étude histochimique du type d'inhibition des MAO par l'harmaline et la PIH. Antagonisme entre ces inhibiteurs.

Fig. *a*. — « Réversibilité » de l'inhibition par l'harmaline. a_1, action de l'harmaline, puis lavage avant l'incubation : réaction positive. a_2, témoin n'ayant pas subi l'action de l'inhibiteur.

Fig. *b*. — « Irréversibilité » de l'inhibition avec la PIH. Même mode opératoire. b_1, réaction négative; b_2, témoin.

Fig. *c*. — Antagonisme entre l'harmaline et la PIH. c_1, coupe traitée par un mélange équimoléculaire (10^{-3}M) d'harmaline et de PIH, puis lavage et incubation : réaction positive. c_2, témoin traité sans inhibiteur : réaction positive. c_3, coupe traitée par la PIH puis par le mélange harmaline-PIH avant incubation : réaction négative. *d*, action d'un mélange équimoléculaire (10^{-3} M) harmaline-PIH pendant l'incubation : inhibition totale des MAO.

Schéma : Coupe transversale du tronc cérébral passant par le noyau interpédonculaire (n. i.). c. g. e., corps genouillé externe; c. s., colliculus supérieur; n. o., noyau du nerf III; n. r., noyau rouge; p., lame du pont; p. c., pédoncule cérébral; s. g., substance grise centrale; s. n., substance noire.

Les méthodes histochimiques de détection des MAO montrant l'existence de fortes concentrations de cette enzyme dans certaines régions du cerveau du Rat, nous nous sommes efforcés de retrouver, à l'aide de ces méthodes et sur ces localisations cérébrales, les actions inhibitrices et les antagonismes observés dans des conditions pharmacologiques.

Le noyau interpédonculaire (*pl.* II, schéma) s'est révélé pour une telle recherche particulièrement favorable en raison de sa richesse en MAO et de sa taille relativement considérable.

Des rats albinos, d'un poids moyen de 200 g, ont été décapités après anesthésie à l'éther. Le cerveau a été prélevé rapidement et congelé. Les coupes, de 16 μ d'épaisseur, ont été effectuées dans un cryostat. La technique histochimique choisie a été celle de Glenner, Burtner et Brown [5] qui utilise le nitro bleu de tétrazolium comme accepteur d'électrons et la tryptamine comme substrat de l'enzyme. Le siège de l'activité enzymatique est décelé grâce au précipité de formazan, bleu ou bleu pourpre selon que la préparation est déshydratée ou non.

Pouvoir inhibiteur de l'iproniazide, de la PIH et de l'harmaline dans des conditions histochimiques et comparaison de leurs seuils d'inhibition. — La gamme des concentrations de chaque inhibiteur, réalisées dans un milieu d'incubation tamponné à pH 7,6, s'étendait de 10^{-3} M à 10^{-8} M. Un milieu d'incubation dépourvu d'inhibiteur a été utilisé pour les préparations témoins.

Les coupes, d'épaisseur aussi uniforme que possible, sont incubées 2 h à 37°, puis fixées au formol avant d'être montées.

Jusqu'à présent l'iproniazide était l'inhibiteur le plus couramment utilisé dans les recherches histochimiques sur les MAO. Elle fut introduite par Koelle et Valk [6] et reprise dans la méthode de Glenner et coll. à

une concentration de 10^{-3} M. Mais ses propriétés inhibitrices sont bien inférieures à celles de la PIH. A la concentration de 10^{-3} M, l'iproniazide inhibe fortement l'activité MAO du noyau interpédonculaire, du moins dans les conditions de détection définies précédemment, alors que cette même activité est fortement inhibée par la PIH à la concentration de 10^{-6} M (*pl.* I).

Ce résultat s'accorde assez bien avec les données pharmacologiques et biochimiques de Biel et coll. [7] et de Horita [8], selon lesquelles l'activité anti-MAO de la PIH est *in vitro* 50 fois supérieure à celle de l'iproniazide.

Ces constatations nous ont amenés, dans nos recherches histochimiques, à choisir la PIH de préférence à l'iproniazide comme inhibiteur à longue durée d'action.

Quant à l'harmaline, son pouvoir inhibiteur s'est montré moins élevé que celui de la PIH, mais nettement plus élevé que celui de l'iproniazide, puisqu'à la concentration de 10^{-5} M cette substance inhibe fortement l'activité MAO du noyau interpédonculaire et qu'à la concentration de 10^{-6} M, cette activité est encore légèrement inhibée.

Après avoir été soumises à une préincubation de 15 mn dans une solution de PIH à 10^{-3} M, tamponnée à pH 7,6, les coupes sont lavées à l'eau distillée, tamponnée au même pH, durant 15 mn et placées dans le milieu d'incubation habituel. L'activité du noyau interpédonculaire apparaît entièrement inhibée (*pl.* II, *fig.* b_1). La durée du lavage interposé entre le traitement par la PIH et l'incubation peut atteindre plusieurs heures sans que soit restituée l'activité MAO. Ceci permet d'apprécier le pouvoir inhibiteur de la PIH dans un prétraitement qui évite toute interférence avec les constituants du milieu d'incubation (*pl.* I).

Si l'on substitue dans l'expérience précédente l'harmaline à la PIH, à la même concentration de 10^{-3} M, un bref lavage, par exemple de 5 mn, avant l'incubation suffit à restituer complètement l'activité MAO (*pl.* II, *fig.* a_1).

L'antagonisme harmaline-PIH. — Puisqu'il est possible, en intercalant un bref lavage à l'eau distillée entre le traitement par l'inhibiteur et l'incubation, de distinguer les effets, respectivement « réversible » et « irréversible », produits sur les MAO par l'harmaline et la PIH, il devient aisé de rechercher histochimiquement s'il existe, comme le suggèrent les recherches pharmacologiques, un antagonisme entre ces deux inhibiteurs.

Lorsque les deux inhibiteurs sont ajoutés simultanément au milieu d'incubation à des concentrations équimoléculaires (10^{-3} M), l'inhibition des MAO apparaît totale (*pl.* II, *fig.* *d*). Cette inhibition est du type « réversible », par conséquent due à l'harmaline; il suffit en effet, après l'action du mélange d'inhibiteurs, de laver les coupes à l'eau distillée pour que l'activité MAO redevienne normale (*pl.* II, *fig.* c_1). Le résultat reste le même si l'on abaisse à 10^{-5} M la concentration de chacun des inhibiteurs du mélange.

Pour que se manifeste l'action de la PIH, il est nécessaire qu'elle précède celle de l'harmaline. Si les coupes sont par exemple traitées pendant 15 mn par la PIH seule avant d'être soumises à l'action du mélange d'inhibiteurs, l'inhibition des MAO apparaît dans ce cas totale et « irréversible » : elle résiste au lavage par l'eau distillée (*pl.* II, *fig.* c_3).

Les résultats de ces expériences s'accordent de manière satisfaisante avec l'hypothèse d'un antagonisme entre l'harmaline et la PIH.

En variant systématiquement les concentrations des deux inhibiteurs, il est apparu que, même à des concentrations subliminaires, l'harmaline est encore capable *in vitro* de réduire très notablement l'action de la PIH, à des concentrations où cette substance détermine, quand elle est seule à agir, une inhibition complète des MAO. De nouvelles recherches ont été entreprises pour tenter d'élucider le mécanisme de cette « protection ».

Conclusion. — L'étude à l'aide de méthodes histochimiques des actions inhibitrices exercées par la PIH et par l'harmaline sur les MAO du cerveau de Rat, et en particulier sur l'activité dont est le siège le noyau interpédonculaire, corrobore les résultats obtenus antérieurement à l'aide de méthodes biochimiques et pharmacologiques. Elle apporte un nouvel appui à la distinction pharmacologique entre inhibiteurs des MAO fondée sur la durée de leur action et confirme l'hypothèse avancée par Pletscher et coll. d'un antagonisme entre l'harmaline et des hydrazides.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) Travail effectué avec l'aide de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais.

(2) *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 81, 1952, p. 459.
(3) A. Pletscher, H. Besendorf, H. P. Bachtold et K. F. Gey, *Helv. Physiol. Pharmacol. Acta*, 17, 1959, p. 202.
(4) *Experientia*, 15, 1959, p. 25.
(5) *J. Histochem. and Cytochem.*, 5, 1957, p. 591.
(6) *J. Physiol.*, 126, 1954, p. 434.
(7) *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2805.
(8) *J. Pharmacol.*, 122, 1958, p. 176.

(*Laboratoire de Cytologie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

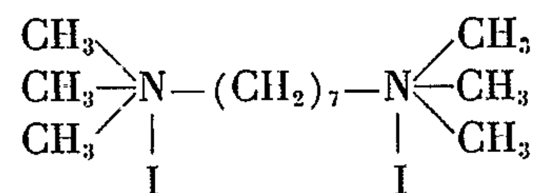
PHARMACOLOGIE. — *Place de l'heptaméthonium dans la série des méthoniums dans leurs effets comparés sur l'action adrénalinogène de l'ion* K *et celle de l'acétylcholine.* Note (*) de MM. **René Hazard**, **Edgard Rénier** et Mme **Annick Rénier-Cornec**, présentée par M. Léon Binet.

Dans la série des méthoniums que nous avons étudiés, une séparation apparaît nettement entre le groupe des corps en C_4 et en C_6 d'une part, et celui du C_8 et du C_{10} d'autre part. En effet, le tétra- et l'hexaméthonium exaltent l'action adrénalinogène de KCl et inversent celle de l'acétylcholine (Ac/C) ([1]) — comme le font beaucoup de ganglioplégiques ([2]) — alors que l'octa- et le décaméthonium augmentent à la fois l'effet hypertenseur de KCl et celui de l'Ac/C ([3]).

La différence entre les deux groupes est assez tranchée pour que se manifeste entre eux un véritable antagonisme ([3]).

Que donne l'heptaméthonium ? Va-t-il s'intégrer dans l'un ou l'autre groupe, ou manifester une action intermédiaire entre celles de ses homologues inférieurs ou supérieurs ?

L'iodure d'heptaméthonium



a été préparé au laboratoire ([4]).

Nous l'avons essayé dans les mêmes conditions que précédemment (chiens chloralosés, soumis à la respiration artificielle, vagotomisés, atropinisés).

Les doses de C_7 injectées ont varié de 0,5 à 10 mg/kg (voie intraveineuse), faibles ou fortes d'emblée, souvent répétées.

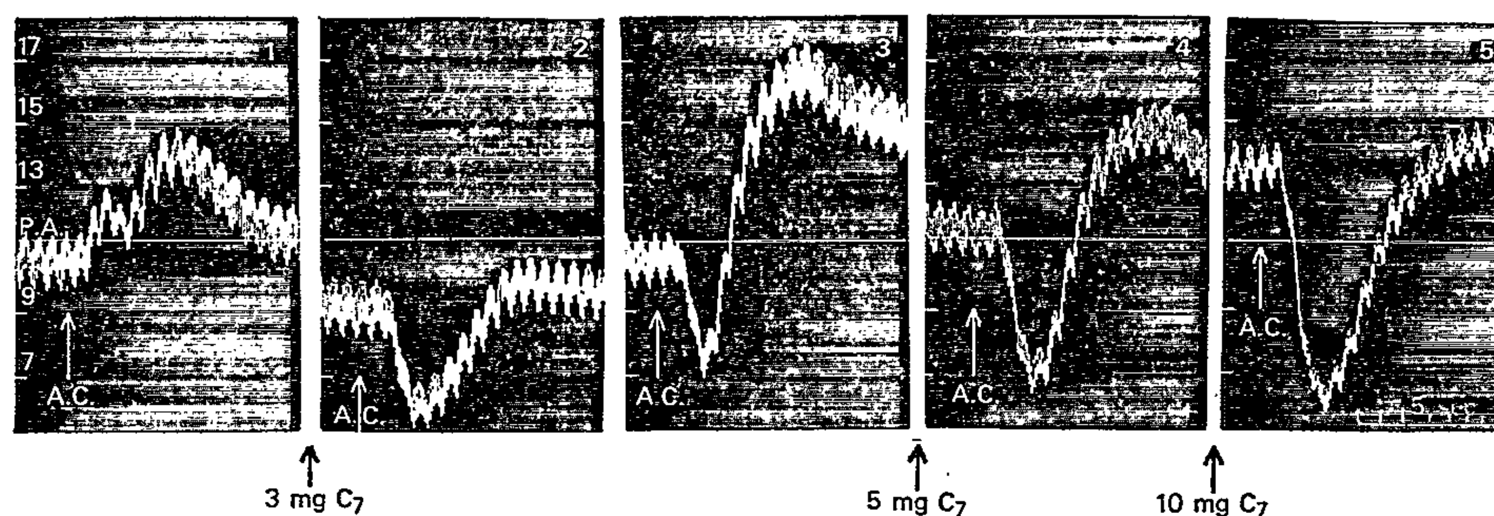
Nous avons toujours constaté le renforcement de KCl comme il se produit avec tous les méthoniums et ganglioplégiques étudiés.

Au contraire, l'Ac/C se montre, suivant les doses utilisées, la sensibilité de l'animal et la durée d'action du C_7 dans l'organisme, soit purement hypotensive, inversée d'emblée; soit biphasique, l'hypotension précédant l'hypertension (*fig.*, en 2 et 3).

La phase d'hypotension est constante; elle s'amplifie avec l'augmentation des doses (*fig.*, en 4 et 5); elle résiste aux doses élevées et répétées d'atropine. Elle rapproche le C_7 du C_4 et du C_6 tandis que la phase d'hypertension, d'intensité variable — généralement plus faible qu'à l'état normal, rarement plus forte — rapproche le C_7 du C_8 et du C_{10}.

On saisit bien ici la place intermédiaire de l'heptanium entre les deux groupes : son action sur l'Ac/C le rapproche de ses homologues inférieurs sans l'écarter complètement de celle de ses homologues supérieurs.

Intervenant après le C_7, le C_6 exagère l'action hypotensive de l'Ac/C, mais le C_{10} rend celle-ci à nouveau hypertensive — quelquefois plus fortement qu'à l'état normal — en laissant cependant persister une courte phase d'hypotension primitive.



Chien ♀, 6,500 kg. Chloralosé, respiration artificielle, vagotomie double, atropine 0,002 g/kg. Réponses tensionnelles (repères de pression carotidienne en cm de mercure) à la même dose d'acétylcholine (en Ac/C 150 γ/kg).

En 1, à l'état normal; en 2, 6 mn après injection de 0,003 g/kg de C_7; en 3, 18 mn après cette injection; en 4, après 0,005 g et en 5, après 0,010 de C_7.

L'adrénaline, injectée chez le Chien préalablement soumis à l'action du C_7, exerce toujours une action hypertensive plus marquée qu'à l'état normal mais ce renforcement est en général moindre que celui que subit KCl. Le renforcement de l'effet tensionnel de l'ion K est donc, on peut le supposer, dû en partie à l'augmentation de son action adrénalinogène sous l'influence de l'ammonium quaternaire.

Pour l'Ac/C, le mécanisme de son inversion reste encore à élucider, dans le cas du C_7 comme dans celui des C_4 et C_6 et d'autres ganglioplégiques; au moins peut-on affirmer qu'il ne s'agit pas ici du retour de l'effet muscarinique.

En toute hypothèse, la possibilité de différencier l'action de l'Ac/C d'avec celle de KCl est ici encore manifeste.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) R. HAZARD et A. RÉNIER-CORNEC, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1917.
(2) R. HAZARD et A. RÉNIER-CORNEC, *Arch. Int. Pharm. Thér.*, 1964 (sous presse).
(3) R. HAZARD, E. RÉNIER et A. RÉNIER-CORNEC, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 241.
(4) F 250° dipicrate, F 200-202° (Kofler). L'analyse a donné :
Calculé %, C 33,2; H 6,85; N 5,95; I 54; trouvé %, C 33,15; H 6,86; N 6,13; I 53,81.

(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine*
21, *rue de l'École-de-Médecine, Paris*, 6e.)

VIROLOGIE. — *Virus rabique fixe et interféron.*
Note (*) de M. **Raymond Depoux**, présentée par M. Pierre Lépine.

La croissance du virus rabique en culture de tissus est inhibée par un interféron provoqué par le virus grippal.

Le virus rabique fixe pousse très bien en cultures de cellules de chien d'origines diverses : glande sous-maxillaire, glande parotide, ganglion lymphatique, rein [(1), (2), (3)]. Sellers et Fitzpatrick (4) ont montré que l'interféron pouvait être produit par des cellules de rein de chien infectées par un virus grippal.

Nous avons voulu rechercher si l'interféron produit par des cellules rénales ou sous-maxillaires de chien infectées par du virus grippal avait une influence sur la multiplication du virus rabique fixe dans de telles cellules.

Matériel et technique. — *Virus grippal :* Souche W. S. entretenue au laboratoire par passages sur œufs embryonnés. Le stock de liquide allantoïque infecté fut conservé à — 70°C jusqu'à utilisation. Le titre infectant de ce virus pour les œufs fut toujours voisin de 10^{-6}.

Virus rabique fixe : Souche Louis Pasteur ayant subi 66 passages sur cellules de glande sous-maxillaire de chien. Le titre infectant pour les cellules des différents lots utilisés se situait toujours autour de 10^{-5}.

Cellules de chien (sous-maxillaires ou rénales) sont dispersées et cultivées selon les méthodes déjà publiées [(1), (2), (3)].

Les souris blanches de quatre semaines furent inoculées par voie intracérébrale (volume de l'inoculum : 0,03 ml).

Production d'interféron. — Des cultures cellulaires bien développées dans des bouteilles de Roux de 1 l sont lavées avec la solution de Hanks puis reçoivent 10 ml de liquide allantoïque d'œufs infectés par le virus grippal préalablement centrifugé à 3 000 t/mn à 4°C pendant 15 mn puis chauffé à 56°C pendant 30 mn. Chaque bouteille reçoit ensuite 100 ml de milieu 199. Après 4 jours d'incubation à 36,5°C les bouteilles sont congelées et décongelées. Pour se débarrasser du virus grippal qui pourrait interférer par la suite avec le virus rabique, 5 ml d'un culot de globules rouges de poule furent à deux ou trois reprises ajoutés au contenu de chaque bouteille, puis le pH fut abaissé à 2,0 par addition d'acide chlorhydrique et après une nuit d'incubation à 4°C le pH fut ramené à 7,2 par l'hydroxyde de sodium. Après centrifugation, le surnageant filtré constitua l'échantillon d'interféron.

Des cultures témoins qui reçurent du liquide allantoïque non infecté furent traitées de la même façon, constituant les échantillons témoins.

Essais de mise en évidence de l'interféron. — Dans une série de tubes, les cultures cellulaires bien développées furent lavées avec la solution de Hanks puis reçurent 0,4 ml par tube d'interféron et enfin 1,5 ml de milieu 199. Après 24 h d'incubation à 36,5°C chaque tube reçut 0,1 ml de suspension de virus rabique. Dans chaque série il y eut six lots d'au moins trois tubes, chaque tube des cinq premiers lots recevant une dilution différente de virus rabique (de 10^{-0} à 10^{-4}), le sixième lot servant de témoin interféron. Une série témoin fut réalisée de la même façon en utilisant l'échantillon témoin en place de l'échantillon d'interféron.

Tous les tubes furent incubés 5 jours à 36,5°C puis congelés et décongelés, les contenus des tubes d'un même lot mélangés et inoculés aux souris par voie intracérébrale. Ainsi put être déterminée dans les cultures de chaque série la limite de virulence qui constitua le titre virulent exprimé par l'inverse du $\log_{10}$ de la dilution correspondante.

Résultats. — Quatre lots d'interféron ont été préparés sur cultures de cellules sous-maxillaires et trois autres sur cultures de cellules rénales. Les essais relatifs à l'action de ces interférons sur le virus rabique ont été réalisés pour chacun d'eux sur cellules rénales et sur cellules sous-maxillaires. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-joint.

Interféron produit sur cellules.		Essais d'activité sur cellules sous maxilliaires.	Essais d'activité sur cellules rénales.
Sous-maxillaires.	Lot A	1,9 ; 2,3	1,1
	» B	1,6	1,0
	» C	1,5	1,0
	» D	2,8	0,5
Rénales.	» E	2,0	1,5 ; 1,7
	» F	3,0 ; 2,5 ; 2,6	1,0
	» G	3,0	Non pratiqué

Les chiffres représentent le rapport des titres de virulence $\frac{\text{Série témoin}}{\text{Série interféron}}$.

Dans tous les cas d'interférons essayés sur culture de cellules sous-maxillaires, la différence entre les séries interféron et les séries témoins correspondantes fut nette puisque les rapports des titres se situaient entre 1,5 $\log_{10}$ et 3 $\log_{10}$. Dans les expériences réalisées avec les cellules rénales, les différences furent toujours beaucoup moins importantes (entre 0,5 $\log_{10}$ et 1,7 $\log_{10}$) et pour un interféron donné, l'inhibition de la croissance du virus rabique fut toujours beaucoup plus marquée sur cellules sous-maxillaires que sur cellules rénales. Le virus rabique se multiplie beaucoup moins bien sur les cellules cultivées dans un milieu

synthétique que si le milieu contient du sérum ([3]); cette baisse de la croissance virale est plus importante avec les cellules rénales qu'avec les cellules sous-maxillaires. Les faibles différences observées entre « série témoin » et « série interféron » sur cellules rénales s'expliquent peut-être par cette médiocre croissance virale sur cellules rénales dans un milieu synthétique.

Certaines expériences ont été répétées plusieurs fois (A, E, F) dans les mêmes conditions expérimentales; les résultats montrent des différences très faibles d'un essai à l'autre.

Nous ne nous trouvons pas en présence d'un phénomène d'interférence virale. En effet, d'une part dans les échantillons d'interféron, il ne reste plus de virus grippal décelable par hémagglutination; d'autre part des séries de tubes de cultures cellulaires ont été lavées avec la solution de Hanks, puis inoculées avec la solution d'interféron, puis après 1 h d'incubation à 36,5°C reçurent le milieu 199 et le virus rabique infectant. Dans ces conditions nous n'avons pas observé de différence nette entre une telle série et la série témoin. Cette dernière expérience permet en outre de noter que pour mettre en évidence l'action inhibitrice de l'interféron, les cellules doivent être infectées par le virus rabique 24 h après addition d'interféron au milieu de culture.

Le virus rabique fixe est-il capable de provoquer la formation d'interféron dans les cellules qu'il infecte ? Wiktor et coll. ([5]) n'ont pas réussi à mettre un tel phénomène en évidence.

Conclusion. — La multiplication du virus rabique fixé en culture de cellules canines est inhibée par la présence d'un interféron produit par ces mêmes cellules infectées par un virus grippal.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

([1]) R. Depoux, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2757.
([2]) R. Depoux, *Can. J. Microbiol.*, 10, 1964, p. 527-534.
([3]) R. Depoux (sous presse).
([4]) R. F. Sellers et M. Fitzpatrick, *Res. Veter. Sc.*, 4, 1963, p. 151-159.
([5]) T. J. Wiktor, M. V. Fernandes et H. Koprowski, *J. Imm.*, 93, 1964, p. 353-366.

(Faculté de Médecine, Université Laval, Québec, Canada.)

IMMUNOLOGIE. — *Identification immunologique de diverses fractions de RNA cellulaire et de polynucléotides de synthèse.* Note (*) de Mlle Évelyne Nahon, Mme Fanny Lacour et M. Jacques Harel, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Au cours de recherches précédentes, nous avons montré qu'on pouvait, à l'aide d'antisérums provenant d'animaux immunisés avec des ribosomes de cellules ascitiques de souris ([1]), obtenir une précipitation spécifique avec du RNA total d'origines diverses ou des fractions de RNA ribosomaux et solubles grâce à une microméthode de double diffusion en gélose. Ces fractions de RNA ribosomal 16-18 S, 26-28 S ou de RNA transfert 4-6 S se distinguent par le nombre de précipités et par leur vitesse de migration [([2]), ([3])]. Ultérieurement, l'application de technique d'absorption ou d'inhibition spécifique de Björklund ([4]) et l'utilisation d'antisérum homologue ou d'un antisérum de cheval antiribosomes de *Proteus vulgaris* aimablement fourni par E. Barbu ([5]), nous a permis de constater que ces fractions se différencient également par leur pouvoir d'inhiber l'immunoréaction : en effet, si 0,6 μg, de RNA total empêchent toute précipitation entre les anticorps et le RNA total, 0,3 μg de RNA ribosomal suffisent pour inhiber cette même réaction, tandis que 3 μg de RNA transfert sont nécessaires pour absorber spécifiquement les anticorps.

Depuis, une fraction de RNA ayant une composition en bases très proche du DNA a pu être isolée à partir de cellules d'ascite tumorale ([6]) ou de foie de rat ([7]). Mais les conditions de préparation de ce D-RNA qui est précipité dans $MgCl_2$ 0,2 M pour le séparer du DNA et du T-RNA, puis élué à partir du précipité, ne permettent pas d'éliminer sa contamination par du RNA ribosomal. Le D-RNA ainsi préparé réagit avec les anticorps antiribosomes en donnant une ligne de précipitation très nette, à la dose minimale de 0,1 μg. Par contre, la dose minimale nécessaire pour inhiber totalement l'immunoréaction anticorps — RNA total, est de 1 μg, malgré la contamination par le RNA ribosomal qui est l'inhibiteur le plus puissant de toutes les fractions éprouvées.

Par conséquent, le pouvoir inhibiteur du D-RNA doit être très inférieur à celui du RNA ribosomal.

Des expériences nous ayant montré que la différence dans la réactivité des fractions de RNA n'était pas due à une différence dans leurs caractères de sédimentation ([3]), les polynucléotides de synthèse nous ont offert un modèle pour essayer de déterminer l'importance respective des bases, de la chaîne polyribose-phosphate et de la structure secondaire dans la structure antigénique du RNA.

Nous avons éprouvé les acides polyadénylique, polyuridylique et polycytidylique. Des échantillons de poly A et de poly U nous ont été offerts par Mme Grunberg Manago. Nous avons également utilisé des polynucléotides de provenance commerciale (Miles Comp.), les poly A, poly U et poly C.

Le poly A est le seul polynucléotide éprouvé à donner une ligne de précipitation nette et bien définie avec les anticorps anti-RNA; la diffusion ayant lieu dans un milieu tamponné à un pH voisin de la neutralité (NaCl 0,14 M, pH 7,4 et à la température de 25°C) l'acide polyadénylique est sous forme monocaténaire. Il inhibe partiellement l'immunoréaction : une ligne disparaît pour des quantités de poly A comprises entre 1 et 2 μg, la seconde subsistant même pour des concentrations 10 fois plus élevées.

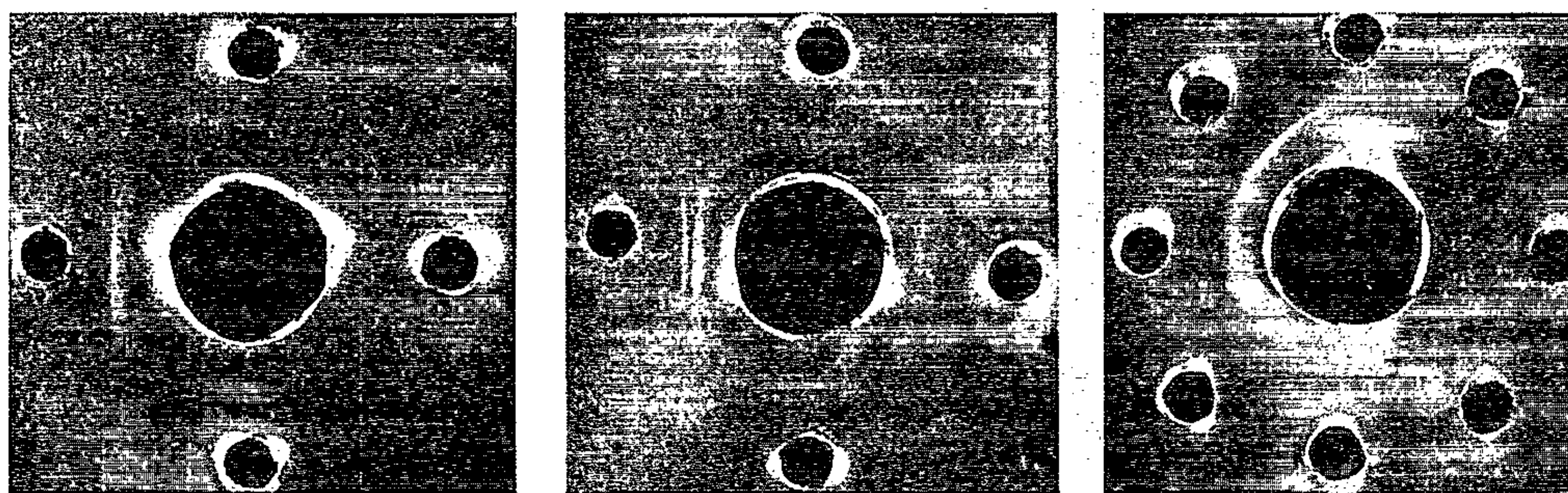


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 1. — Cuve centrale : antiséum de cheval antiribosomes; cuves périphériques : Poly A (acide polyadénylique).

Fig. 2. — Cuve centrale : antisérum de cheval antiribosomes; cuves périphériques : mélange Poly A + Poly U (acide polyuridylique).

Fig. 3. — Cuve centrale : antisérum de cheval antiribosomes; cuves périphériques (en commençant par celle du haut et dans le sens des aiguilles d'une montre). 1, poly A; 2, Poly A + Poly U; 3, Poly A + Poly U formolé; 4, 5 et 6, Poly A; 7 et 8, eau saline.

Le poly U, de même que le poly C ne précipitent pas les anticorps et n'inhibent pas la réaction.

Ainsi les différentes fractions de RNA inhibent complètement l'immunoréaction anticorps RNA total, tandis que les polynucléotides ne l'inhibent que partiellement. Cette observation rend improbable le rôle des polyribosephosphates comme déterminants exclusifs de cette réaction. Le RNA soluble comprenant beaucoup plus de régions en double chaîne que le RNA ribosomal, il est possible que le nombre de sites antigéniques accessibles du RNA transfert soit moindre que dans le RNA ribosomal; ce qui montrerait le rôle joué par la structure secondaire dans cette immunoréaction.

Pour vérifier quelle est la part de la structure secondaire et éventuellement celle des séquences de bases, nous avons comparé des polynucléotides

en simple chaîne et des mélanges, en particulier le poly (A + U) dans des proportions convenables pour avoir la formation d'une double ou triple chaîne [(8), (9)]. En mélangeant un poly A (S 20 = 13) et un poly U (S 20 = 3,50) dans un rapport équimoléculaire nous avons obtenu un complexe poly A + U (S 20 = 12,3) présentant une hypochromicité par rapport à la somme des absorptions des deux constituants.

Alors que le poly A a réagi avec les anticorps anti-RNA en donnant une ligne de précipitation (*fig.* 1) et que le poly U n'a pas donné de précipité visible, avec le mélange poly A + U nous avons obtenu deux lignes de précipitation distinctes (*fig.* 2). Ces lignes ont pu être identifiées par la technique d'inhibition ou par comparaison directe des lignes de précipitation de poly A et poly A + U, l'une de ces lignes représente le complexe anticorps-poly A + U et l'autre le complexe anticorps-poly A. Lorsque la quantité de poly U dans le mélange a été augmentée jusqu'à être deux fois égale à celle du poly A, une seule ligne de précipité est apparue, ligne qui a pu être identifiée au complexe anticorps-poly (A + U). De plus, l'étude comparative des antigènes poly A et poly (A + U) nous a montré qu'il n'y avait entre eux qu'une communauté antigénique partielle comme l'indique la formation d'un éperon entre les cuves 1 et 2 (*fig.* 3).

Après destruction par chauffage à 100° en présence de formol de la double chaîne du complexe poly (A + U), on n'obtient qu'un seul précipité dû uniquement au poly A. Nous avons donc pu différencier du point de vue immunologique la simple chaîne poly A et l'hybride (A + U) et nous avons la preuve que l'interaction entre deux polynucléotides complémentaires fait apparaître un site antigénique différent. Ce phénomène n'a pas été observé lorsque nous avons mélangé le poly A avec le poly C : ce mélange ne donne qu'une seule ligne de précipitation avec les anticorps anti-RNA, et son pouvoir inhibant dépend exclusivement du poly A qu'il contient. Ce dernier semble être seul à intervenir dans la réaction. Par contre, lorsqu'on inhibe la réaction anticorps-RNA total par des mélanges de poly (A + U), quelles que soient les proportions respectives des deux constituants, on ne peut en aucun cas rapporter exclusivement l'activité inhibitrice des mélanges à celle du poly A.

Ces expériences illustrent le rôle de la structure secondaire dans la réaction immunologique du RNA. Par ailleurs, les différences de réactivité constatées entre les polynucléotides de synthèse que nous avons étudiés rendent vraisemblable le rôle joué par les bases dans la réaction. Par prédiffusion simultanée de poly U et d'antisérum, et diffusion ultérieure de poly A, nous avons constaté que les deux polynucléotides étaient encore susceptibles de s'hybridiser comme l'indiquait la formation d'un éperon. Ce résultat indique qu'il est peu probable que la Rnase qui ne peut être totalement éliminée de l'antisérum ou des γ-globulines, intervienne dans la réaction. L'importance des bases dans la structure antigénique du RNA

est encore suggérée par le fait que, si le DNA natif ou le DNA chauffé ne précipitent pas les anticorps antiribosomes, les expériences récentes nous ont montré que le DNA chauffé inhibe partiellement la réaction anticorps-RNA. Un dernier argument en faveur du rôle des bases a été fourni par d'autres travaux récents : l'immunisation par des purines ([10]), des pyrimidines ([11]), des ribonucléosides et des ribonucléotides ([12]), couplés à des protéines ou des chaînes polypeptidiques ([13]), provoque la formation d'anticorps réagissant spécifiquement avec les bases ou nucléotides homologues.

En conclusion, des anticorps antiribosomes réagissant avec du RNA se sont montrés capables de reconnaître certaines fractions de RNA (ribosomal, transfert et messager) et de distinguer la structure à une ou plusieurs chaînes de certains polymères synthétiques.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) F. Lacour, J. Harel, L. Harel et J. Hermet, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1161.
(2) F. Lacour, J. Harel, L. Harel et E. Nahon, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2322.
(3) F. Lacour, J. Harel, L. Harel et E. Nahon, *Nature* (sous presse).
(4) B. Björklund, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 79, 1952, p. 319.
(5) E. Barbu et J. P. Dandeu, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1166.
(6) J. Harel, L. Harel, F. Lacour, A. Boer et J. Imbenotte, *J. Mol. Biol.*, 7, 1963, p. 645.
(7) L. Harel, J. Harel, A. Boer, J. Imbenotte et N. Carpeni, *Biochim. Biophys. Acta*, 87, 1964, p. 212.
(8) R. C. Warner, *J. Biol. Chem.*, 229, 1957, p. 711.
(9) G. Felsenfeld, D. R. Davies et A. Rich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 2023.
(10) V. P. Butler, S. M. Beiser, B. F. Erlanger, S. W. Tanenbaum, S. Cohen et A. Bendich, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 48, 1962, p. 1597.
(11) S. W. Tanenbaum et S. M. Beiser, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 49, 1963, p. 662.
(12) B. F. Erlanger et S. M. Beiser, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 52, 1964, p. 68.
(13) M. Sela, H. Ungar-Waron et Y. Shechter, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 52, 1964, p. 285.

(Laboratoire d'Immunologie de l'Institut Gustave Roussy, Villejuif, Seine.)

IMMUNOLOGIE. — *Démonstration immunologique de l'hétérogénéité moléculaire de globulines myélomateuses individuelles de type γ-G.* Note (*) de MM. **Gilbert Meshaka**, **Daniel Hurez** et **Maxime Seligmann**, présentée par M. Bernard Halpern.

Certaines globulines myélomateuses de type γ-G comprennent plusieurs variétés moléculaires de structure antigénique différente.

L'étude de la réaction dite de spécificité antigénique individuelle permet de démontrer l'hétérogénéité des globulines myélomateuses de type γ-G de certains malades.

Des lapins ont été hyperimmunisés avec sept globulines myélomateuses de type γ-G isolées par électrophorèse préparative sur bloc de Pevikon. Chacune de ces globulines donnait un pic étroit unique à l'électrophorèse en gélose. Les antisérums ont été absorbés par du sérum humain normal et par des γ-G-globulines normales jusqu'à ce qu'ils ne donnent plus de réaction de précipitation ni avec le sérum normal à différentes dilutions ni avec de la fraction II humaine à des concentrations de 100 μg à 100 mg/ml. Ce sont les antisérums ainsi absorbés qui ont été utilisés pour cette étude; ils précipitaient tous avec la globuline myélomateuse homologue.

Pour chacune des sept globulines myélomateuses, les réactions de double diffusion en milieu gélifié ont montré, avec l'un au moins des antisérums correspondants, plusieurs lignes de précipitation distinctes en zone d'équivalence. Il ne s'agit pas d'un artefact dû à une éventuelle dégradation des globulines myélomateuses pendant leur fractionnement, car la même image est obtenue avec le sérum du malade. Cette constatation, analogue à certains des résultats de Korngold ([1]) suggère que ces globulines sont hétérogènes du point de vue de leur structure antigénique.

Pour certains antisérums, les courbes de précipitation spécifiques en milieu liquide, ont été établies selon la méthode classique; la durée d'incubation a été de 1 h à 37°C, puis de 5 jours à 4°C; les protéines du précipité lavé ont été dosées par l'absorption à 280 mμ, en soude 0,1 N. La figure 1 reproduit l'une de ces courbes. On constate que le rapport protéines du précipité/protéines d'antigène est anormalement bas, tant en zone d'équivalence qu'en zone d'excès modéré d'anticorps. Étant donné que plus de 90 % des protéines de la fraction utilisée comme antigène sont constituées par les globulines myélomateuses, ce fait suggère qu'une partie seulement des globulines myélomateuses est entraînée dans le précipité spécifique. Le surnageant prélevé dans la zone d'excès d'anticorps de la courbe donne une précipitation interfaciale positive avec

l'antisérum, et ceci dès le premier point de la courbe de la figure 1. Cette présence simultanée d'antigène libre et d'anticorps dans les surnageants indique qu'il s'agit d'un système complexe. L'étude des réactions des surnageants successifs avec l'antisérum et avec la fraction antigénique a été effectuée en double diffusion en milieu gélifié (*fig.* 2). Elle confirme la présence simultanée d'antigène et d'anticorps dans certains surnageants et elle montre l'apparition successive dans les surnageants de la zone

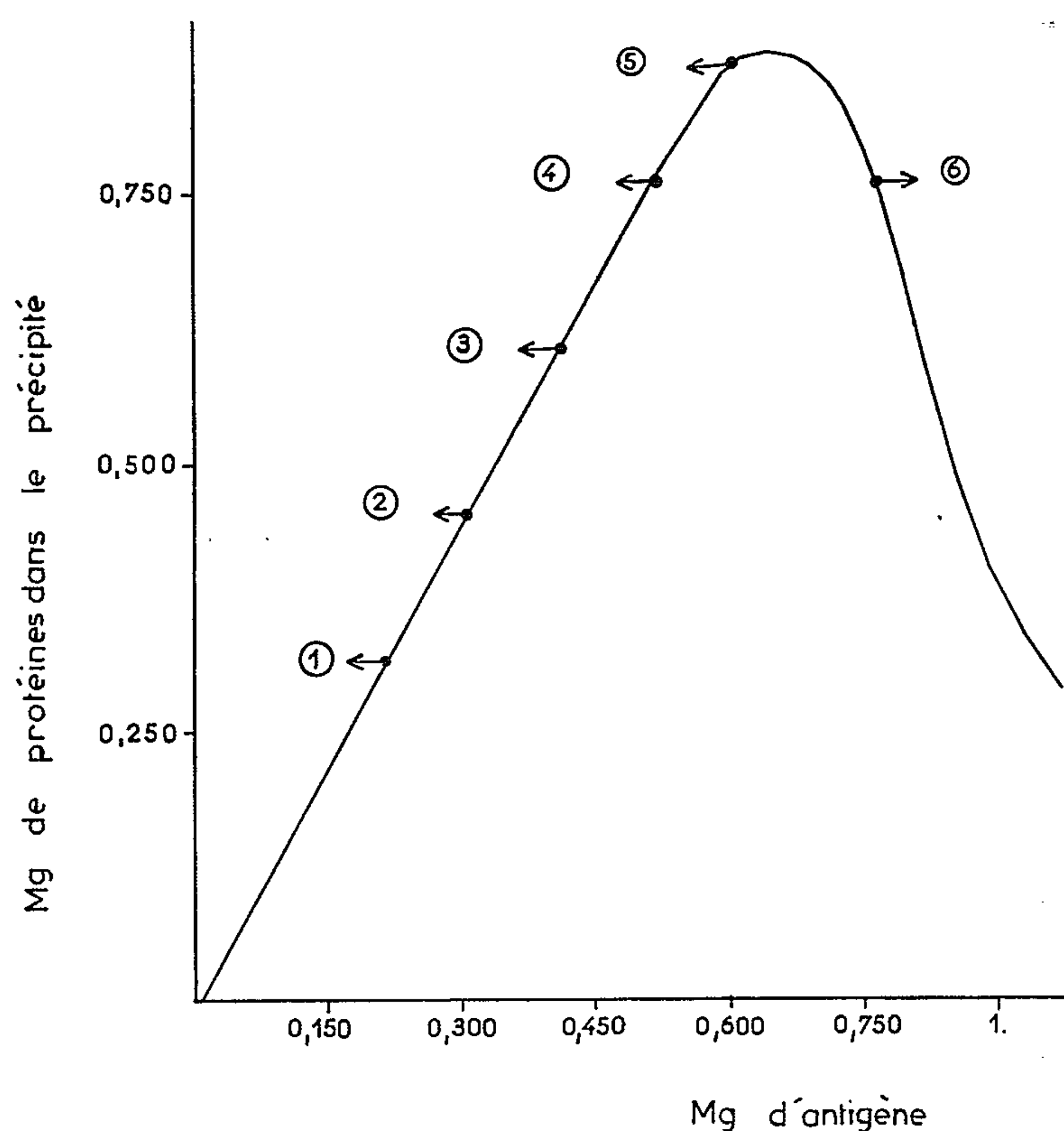


Fig. 1.

d'excès d'anticorps de deux constituants antigéniques donnant des lignes de précipitation distinctes; un troisième constituant apparaît dans le surnageant correspondant au point qui se situe juste après le sommet de la courbe. Ces résultats prouvent que la courbe de précipitation étudiée correspond à des réactions entre plusieurs anticorps différents et des variétés moléculaires distinctes dont la structure antigénique n'est pas identique. Comme l'antisérum ne précipite qu'avec les globulines myélomateuses, on peut conclure à l'hétérogénéité moléculaire de ces globulines. Ces variétés moléculaires de globulines myélomateuses peuvent soit être antigéniquement déficientes les unes par rapport aux autres, soit porter des déterminants antigéniques distincts. Nos expériences ne permettent pas de choisir entre ces deux hypothèses.

L'hétérogénéité moléculaire a ainsi été démontrée par l'étude des surnageants des courbes de précipitation, avec au moins l'un des antisérums homologues, pour trois globulines myélomateuses; deux d'entre elles étaient de type K et l'une de type L.

Les sérums de ces trois malades ont été soumis à l'analyse immunoélectrophorétique avec les antisérums homologues préalablement absorbés de manière à ne révéler que la réaction de spécificité antigénique individuelle. La ligne de précipitation donnée par la globuline myélomateuse était allongée, témoignant de son hétérogénéité électrophorétique en

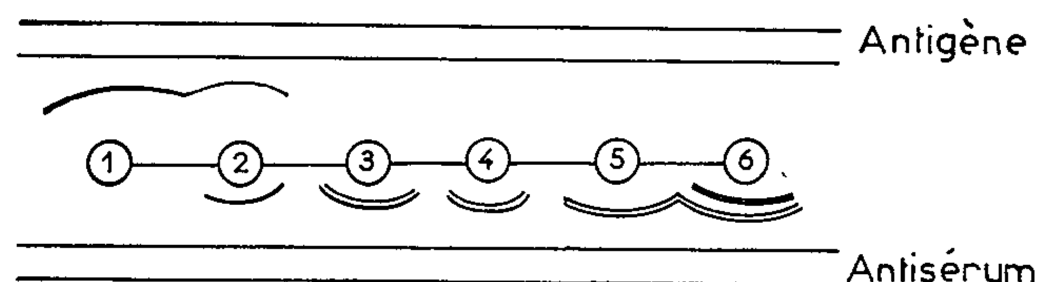


Fig. 2.

gélose. Des expériences de contrôle ont prouvé qu'une éventuelle combinaison de la globuline myélomateuse à d'autres protéines sériques n'est pas en cause. Comme cette ligne de précipitation est unique et continue, il n'est pas possible d'établir une corrélation entre l'hétérogénéité électrophorétique et l'hétérogénéité antigénique. Fahey [2] n'a pas trouvé de différence de structure antigénique entre les différentes fractions correspondant aux bandes multiples obtenues après électrophorèse en gel d'amidon, mais l'étude n'a pas été effectuée avec des antisérums homologues révélant la réaction de spécificité antigénique individuelle.

L'hétérogénéité antigénique des globulines myélomateuses d'un malade ne signifie pas obligatoirement qu'elles sont synthétisées par des clônes différents de plasmocytes malins puisque, par exemple, une même cellule peut synthétiser deux variétés d'allotypes de γ-globulines [3].

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) L. Korngold, *J. Nat. Cancer Institute*, 30, 1963, p. 553.
(2) J. L. Fahey, *J. Clin. Invest.*, 42, 1963, p. 111.
(3) J. E. Colberg et S. Dray, *Immunology*, 7, 1964, p. 273.

(Laboratoire d'Immunochimie de l'Institut de Recherches de la Faculté de Médecine, Hôpital Saint-Louis, 2, place du Docteur-Fournier, Paris, 10e.)

IMMUNOCHIMIE. — *Étude immunochimique d'antigènes embryonnaires du Rat.* Note (*) de M. **Marc Stanislawski-Birencwajg**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'étude immunoélectrophorétique du sérum embryonnaire de Rat (SER) par des immunsérums homologues (ASSER), épuisés avec du sérum de Rat adulte (SRN) a révélé l'existence de trois antigènes. Un antigène rapide de mobilité voisine de celle de l'albumine sérique de Rat : (L. A.), une α_2-glycoprotéine et une lipoprotéine possédant des propriétés estérasiques. L'antigène L. A. se trouve également dans le liquide amniotique de l'embryon. L'α_2-glycoprotéine apparaît aussi dans le sérum de Rat adulte après hépatectomie partielle. La lipoprotéine bien qu'en faible concentration, semble être un constituant normal du sérum de Rat adulte (SRN).

Matériel et Méthodes. — Des rats de la souche Wistar WAG, CF ou Hollande ont été employés.

Le liquide amniotique a été obtenu par ponction du sac vitellin des embryons de rattes ne dépassant pas 11 jours de grossesse. Le sérum embryonnaire a été obtenu par décapitation soit des embryons prélevés chez des rattes au terme de leur grossesse (16-18 jours), soit sur des nouveau-nés 24 h, au plus tard, après leur naissance. L'hépatectomie partielle (1/3 ou 2/3 du foie) a été pratiquée selon Higgins et Anderson [1]. Pour cette étude, le sérum a été prélevé par ponction des sinus oculaires 24 h après l'intervention chirurgicale.

Six lapins ont été immunisés avec le SER selon la méthode suivante : une injection sous-cutanée de 20 mg de SER dans l'adjuvant de Freund Complet (Difco) suivie, deux mois plus tard d'un premier rappel par voie intraveineuse de 12 mg de SER et 7 jours après d'un deuxième rappel de 3 mg de SER par la même voie. La saignée est effectuée 6 jours après le dernier rappel.

L'épuisement des immunsérums a été fait dans un bain-marie à 37°C pendant 2 h, et contrôlé par double diffusion selon Ouchterlony [2]. La titration a été faite en boîtes d'Ouchterlony. Le « titre » exprime la dernière dilution de l'antigène qui donne une ligne de précipitation visible.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Analyse immuno-électrophorétique du sérum embryonnaire et du sérum de Rat adulte : ASSER, immunsérum de Lapin, antisérum embryonnaire de Rat; ASSRN, immunsérum de Lapin, antisérum de Rat normal; SER, SRN, sérums de Rat embryonnaire et normal respectivement; L. A., antigène L. A.; lipo-est., lipoprotéine estérase; α_2-glyco., α_2-glycoprotéine.

Fig. 2. — Analyse immuno-électrophorétique du sérum embryonnaire de Rat. ASSER, immunsérum de Lapin, antisérum embryonnaire de Rat; alb., albumine du sérum embryonnaire de Rat; L. A., antigène L. A.; SER., sérum embryonnaire de Rat.

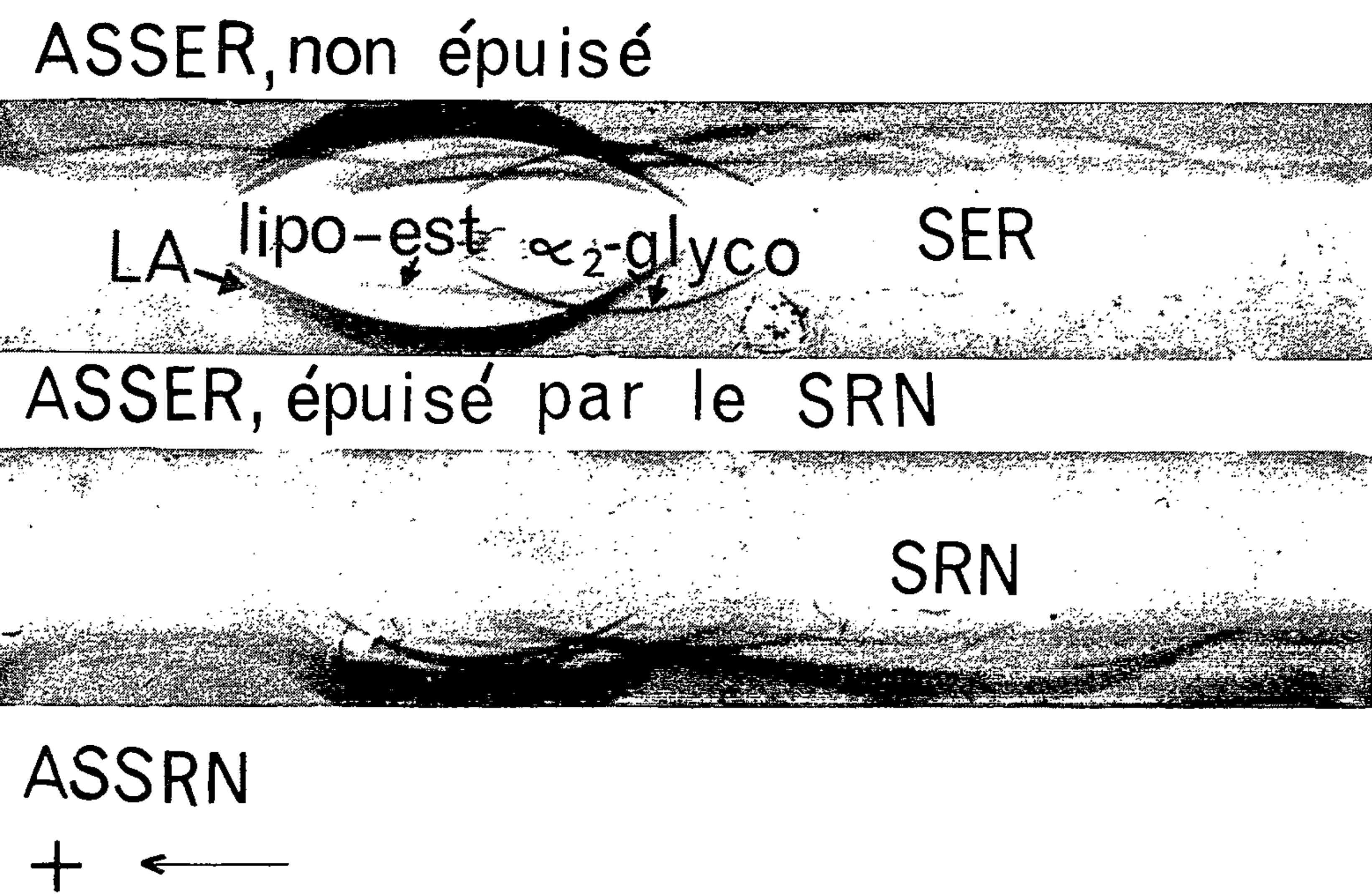

ASSER, non épuisé
LA
lipo-est
α_2-glyco
SER
ASSER, épuisé par le SRN
SRN
ASSRN
+ ←

Fig. 1.

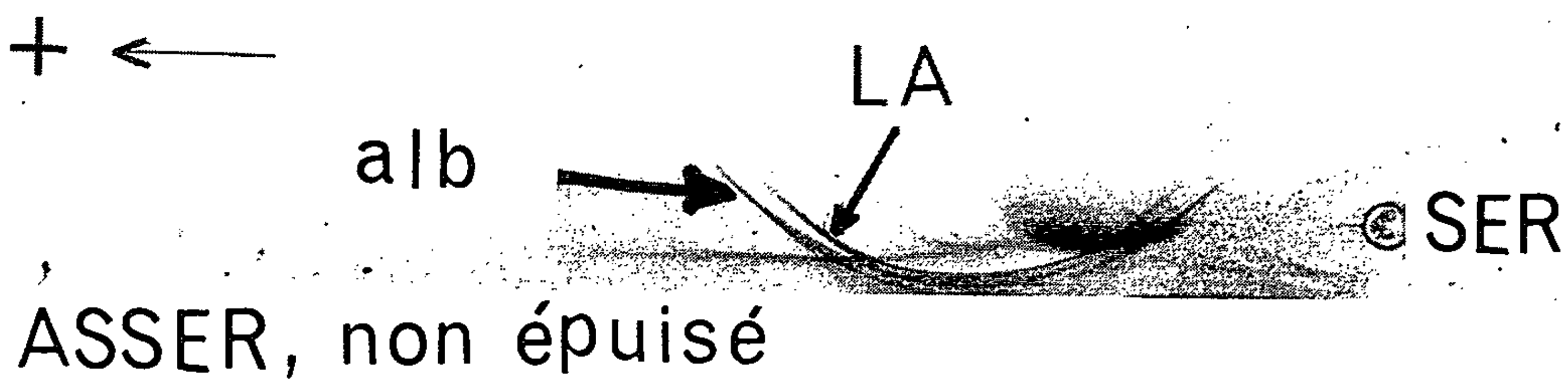

+ ←
LA
alb
SER
ASSER, non épuisé

Fig. 2.

L'analyse immuno-électrophorétique (A. I-E) de Grabar et Williams ([3]) a été pratiquée sur gel d'agarose ([4]). Les techniques de caractérisation des constituants étaient celles décrites par Uriel ([5]).

Résultats. — L'épuisement de l'immunsérum antisérum embryonnaire de rat (ASSER) par un mélange de sérums de rats adultes (SRN) (âgés de 4-12 mois) a été effectué dans la proportion de 0,15 ml de SRN pour 1 ml d'ASSER. Cet immunsérum, qui ne réagit plus avec le SRN, révèle l'existence de trois antigènes dans le sérum embryonnaire de Rat (SER) (*fig.* 1).

L'antigène le plus rapide (L. A.) a presque la même mobilité que l'albumine sérique du Rat (*fig.* 1).

L'antigène de mobilité intermédiaire (α_2-glycoprotéine) migre comme une α_2-globuline (*fig.* 1).

La mobilité du troisième antigène la lipoprotéine-estérase, varie d'un échantillon de SER à un autre. L'antigène est facilement repéré grâce à sa faible diffusion en gel d'agarose et à ses propriétés soudanophiles (*fig.* 1).

La lipoprotéine estérase. — Cet antigène a été décrit par Hermann et coll. ([6]) dans le SRN, mais sa concentration dans le SER est quatre fois supérieure (tableau I). En effet, il est à noter que l'épuisement de 1 ml d'ASSER par 0,15 ml de SRN (normalement pratiqué dans nos expériences pour l'obtention d'un ASSER, spécifique) ne suffit pas pour épuiser totalement l'anti-lipoprotéine estérase de l'ASSER bien que cette quantité de SRN suffise pour épuiser totalement les autres anticorps homologues.

TABLEAU I.

Estimation semi-quantitative par immunodiffusion en agarose des antigènes embryonnaires dans certains liquides biologiques du Rat.

	Titre dans			
Antigène.	liquide amniotique.	SER.	SRN.	Hép. p. (*).
L. A.	1/128 (**)	1/256	–	–
α_2-glycoprotéine	–	1/64	–	1/32
Lipo-estérase	Trace	0,2 ml (***)	0,8 ml	0,8 ml

(*) Sérum de Rat adulte 24 h après hépatectomie partielle.

(**) Le titre exprime la dernière dilution de l'antigène où une ligne de précipitation est discernable.

(***) Exprime la quantité nécessaire pour épuiser l'anticorps homologue.

L'antigène prend très fortement la coloration des lipoprotéines par le Soudan noir et peut être révélé (mais moins régulièrement) par son activité hydrolytique vis-à-vis de l'acétate de β-naphthyle.

L'α_2-glycoprotéine. — Cet antigène a déjà été décrit par Darcy ([7]) et Lawford ([8]). Récemment il a été isolé par Boffa et Fine ([9]). Ces travaux ont porté sur l'étude de l'antigène dans le SRN où son apparition a été provoquée expérimentalement.

Nous trouvons l'antigène dans le SER à un titre de 1/64 et dans le sérum de Rat 24 h après hépatectomie partielle (quand il atteint sa plus haute concentration) à un titre de 1/32. L'apparition de l'antigène peut aussi être provoquée chez le Rat adulte par intoxication aiguë au N-diméthylnitrosamine ou par nécrose massive du foie par le tétrachlorure de carbone ([10]).

L'antigène est partiellement détruit par un chauffage de 10 mn à 56°C et il l'est presque complètement en 30 mn à 56°C. Il prend typiquement la coloration des glycoprotéines sériques.

L'antigène L. A. — Cet antigène est présent dans le SER à un titre de 1/256 et dans le liquide amniotique à un titre de 1/128 (tableau I). Il est présent aussi chez le Rat nouveau-né et chez la Ratte gestante ([10]). Sa diffusion en agarose est légèrement plus faible que celle de l'albumine sérique de Rat (*fig.* 2). Il s'agit d'un antigène immunochimiquement distinct de l'albumine sérique du Rat (*fig.* 2), et distinct aussi de l'antigène décrit par Dufour et Boucher ([11]) chez les rats porteurs de tumeurs hépatiques induites au diméthylaminoazobenzène.

Nous retrouvons cet antigène dans un pourcentage élevé de rats porteurs d'hépatomes induits par les colorants azoïques, indépendamment de la souche ou du sexe du Rat et du régime alimentaire employé pour l'induction ([12]).

(*) Séance du 21 décembre 1964.

([1]) G. M. Higgins et R. M. Anderson, *Arch. Path.*, 12, 1931, p. 186.
([2]) B. Ouchterlony, *Acta Path. Microb. Scand.*, 26, 1949, p. 507.
([3]) P. Grabar et C. A. Williams Jr., *Biochem. Biophys. Acta*, 17, 1955, p. 67.
([4]) J. Uriel, S. Avrameas et P. Grabar, *Prot. Biol. Fluids*, 11, 1963, p. 355.
([5]) J. Uriel, *N. Y. Acad. Sc.*, 103, 1963, p. 956.
([6]) G. Hermann, N. Talal, Ch. de Vaux Saint-Cyr et J. Escribano, *Prot. Biol. Fluids*, 10, 1962, p. 186.
([7]) D. A. Darcy, *Brit. J. Cancer*, 11, 1957, p. 137.
([8]) D. J. Lawford et R. G. White, *Nature*, 201, n° 4920, 1964, p. 705.
([9]) G. A. Boffa et J. M. Fine, *Prot. Biol. Fluids* (résumé), 1964, p. 29.
([10]) M. Stanislawski-Birencwajg et G. Asselin (à paraître).
([11]) D. Dufour et J. M. Boucher, *Rev. franç. Et. clin. biol.*, 8, 1963, p. 789.
([12]) M. Stanislawski-Birencwajg, C. Freyssinet et P. Grabar (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie des Protéines,*
Institut de Recherches scientifiques sur le Cancer, Villejuif, Seine.)

HÉMATOLOGIE. — *Transformation disque-sphère des globules rouges humains dans des milieux hypertoniques.* Note (*) de M. **Eric Ponder**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Il a été montré qu'une transformation disque-sphère du globule rouge humain se produit entre deux surfaces de verre proches l'une de l'autre et qui ne sont souillées ni par des acides gras ni par des lipides, le pH de la solution saline placée entre les surfaces étant généralement 5,5 et ne dépassant jamais 7,2 ([1]). Il semble que les cellules perdent une substance plutôt qu'elles n'en absorbent, à moins qu'on ne fasse intervenir des forces mal définies [*voir* cependant Trotter ([2])]; une substance « antisphérante » peut être fournie par des éluats de globules rouges chauffés, par l'albumine du sérum ou par diverses autres substances.

La présente Note est relative à un nouvel aspect de la transformation disque-sphère. Lorsque le disque se transforme en sphère, son volume demeure essentiellement le même, mais l'aire de sa surface diminue d'environ 165 μ^2 à environ 95 μ^2. Alors que cette réduction est accompagnée de plissements de la surface, il est évident que les molécules du globule, qu'elles soient superficielles ou en profondeur, doivent pouvoir subir des réarrangements lorsque la forme change. Le réarrangement qui se produit dans une cellule normale a pour siège un système dans lequel les molécules d'hémoglobine occupent environ 35 % du volume de la cellule, le reste consistant en une solution isotonique de sels dans l'eau [le contenu moyen en eau est de 65 % ([3])]. La question est de savoir combien d'eau peut être soustraite à ce système avant que le réarrangement des molécules nécessité par la transformation disque-sphère ne puisse plus avoir lieu.

Mode opératoire. — On prépare une série de solutions de NaCl dans l'eau, telles que, lorsque 1 ml d'une des solutions est ajoutée à 1 ml de globules rouges contenus dans une solution à 1 %, on obtienne une série de mélanges de tonicités égales à 10, 9, 8, ..., 2, 1. On prélève 50 mm^3 de chacun des mélanges qu'on fait couler entre une lame et une lamelle couvre-objet préparées d'une façon spéciale précédemment décrite ([1]). La distance S entre le point où la goutte est appliquée (indiqué comme zéro sur l'autre face de la lamelle) et celui où les sphères commencent à apparaître mesure la tendance des globules à subir la transformation disque-sphère.

Résultats. — Pour des tonicités supérieures à 1,0, des sphères se forment à des distances de plus en plus grandes du point d'application de la goutte. Mais lorsque la tonicité de T = 2,0 est atteinte, un grand nombre de globules rouges ont un contour irrégulier ou en forme de grain d'avoine, alors qu'entre T = 2,5 et T = 3,0 ils sont presque tous en forme de disque et demeurent ainsi.

Pour T = 3,0 le volume fractionnel des globules rouges déterminé par l'hématocrite à grande vitesse est de 0,65, ce qui signifie que la cellule a perdu environ 45 % de son eau. Mais une partie du NaCl doit pénétrer dans les cellules, car près de la moitié de celles-ci sont hémolysées lorsqu'on les replace dans une solution à 1 % de NaCl. Ainsi pour une tonicité de T = 3 la concentration fractionnaire d'hémoglobine dans le globule s'accroît de 0,35 à 0,54.

L'addition d'une faible quantité de saponine ou d'oléate de sodium (de l'ordre de 0,1 mg/ml) à des globules sous forme de disques, lorsque la tonicité est comprise entre 2,5 et 3, transforme les globules en sphères qui s'hémolysent par la suite. Ceci veut dire qu'une transformation disque-sphère prolytique peut se produire pour une tonicité à laquelle une transformation disque-sphère spontanée, non prolytique, n'est pas possible.

Des phénomènes nouveaux apparaissent avec des tonicités supérieures à 3,0. Quelques-uns des globules rouges perdent tellement d'eau, 0,60 par exemple, qu'ils prennent la forme de petites sphères (volume moyen : 35 μ^3) ne contenant que 5 à 10 % de leur quantité d'eau initiale; d'autres cellules apparaissent comme des disques très plats. Ceci donne l'impression que la transformation disque-sphère entre lame et lamelle présente un minimum au voisinage de 3,0. A des tonicités supérieures ou inférieures, une transformation de forme plus ou moins grande semble se produire; à des tonicités inférieures à celles du minimum, il s'agit de la transformation disque-sphère dans le sens habituel, mais au-dessus de la tonicité correspondant au minimum, il s'agit d'un changement de forme en corrélation avec la perte de fortes quantités d'eau par les globules rouges.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) E. PONDER et R. V. PONDER, *Nouvelle Revue française d'Hématologie*, 2, 1962, p. 223.
(2) W. D. TROTTER, *Brit. J. Hematol.*, 2, 1956, p. 65.
(3) J. MACLEOD, *Quart. J. exper. Physiol.*, 22, 1932, p. 275.

(*Service de Biophysique, Institut Pasteur, 28, rue du Docteur-Roux, Paris, 15e et National Heart Institute, U. S. A.*)

GÉNÉTIQUE MÉDICALE. — *Discussion de l'origine paternelle de l'X d'un s. de Turner XO, protanope et Xg (a—).* Note (*) de MM. **Raymond Turpin**, Membre de l'Académie, **Jérôme Lejeune** et **Charles Salmon**.

Avec le double critère de la dyschromatopsie et du groupe Xg, l'origine paternelle de l'X d'un s. de Turner XO a été recherchée. Le rapport de probabilité entre l'originé paternelle et l'origine maternelle du chromosome X porté par le sujet XO est apparu certainement supérieur à 1000 contre 1.

Observation. — La proposante, aménorrhéique primaire âgée de 17 ans 6/12 pèse 43,800 kg et mesure 1,43 m. L'infantilisme génital externe, le non-développement des caractères sexuels secondaires, la dysmorphie faciale, le cubitus valgus, complètent cet aspect évocateur d'un s. de Turner. L'élimination urinaire par 24 h de FSH est supérieure à 50 u. s. Le corpuscule chromatinien étudié sur plus de 300 cellules buccales, est absent. Le caryotype est 2A XO vérifié sur 16 cellules (culture de sang). Un cycle menstruel quasi normal est obtenu avec le di-éthylstilbœtrol. Seize mois plus tard on note un minime développement mammaire; un début de pilosité axillaire; un accroissement de taille de 2,2 cm; de poids de 2,600 kg.

Le père de la proposante étant aveugle aux couleurs, l'origine paternelle ou maternelle de cette XO est recherchée par l'analyse de la ségrégation familiale de deux caractères liés à l'X : la cécité aux couleurs et le groupe sanguin Xg [1]. Les résultats de cette analyse sont très évocateurs d'une origine paternelle : l'XO et son père sont tous deux protanopes (Professeur Guy Offret) et Xg (*a*—); le frère de ce dernier est protanope lui aussi; la mère, les deux frères et les deux sœurs de l'XO sont tous Xg (*a*+) et indemnes de dyschromatopsie.

Discussion. — L'origine maternelle de l'X est bien établie actuellement chez des sujets atteints de s. de Turner XO et sans évidence de mosaïcisme. L'origine paternelle est moins souvent prouvée. Certains ont remarqué à ce propos que la souris XO tenait son X de sa mère plutôt que de son père [2].

Avec le seul critère Xg, l'étude dans 56 familles du père, de la mère et de l'enfant XO, a montré que l'origine de l'X de celui-ci était 20 fois maternelle [3], 1 fois paternelle et 35 fois non décelable.

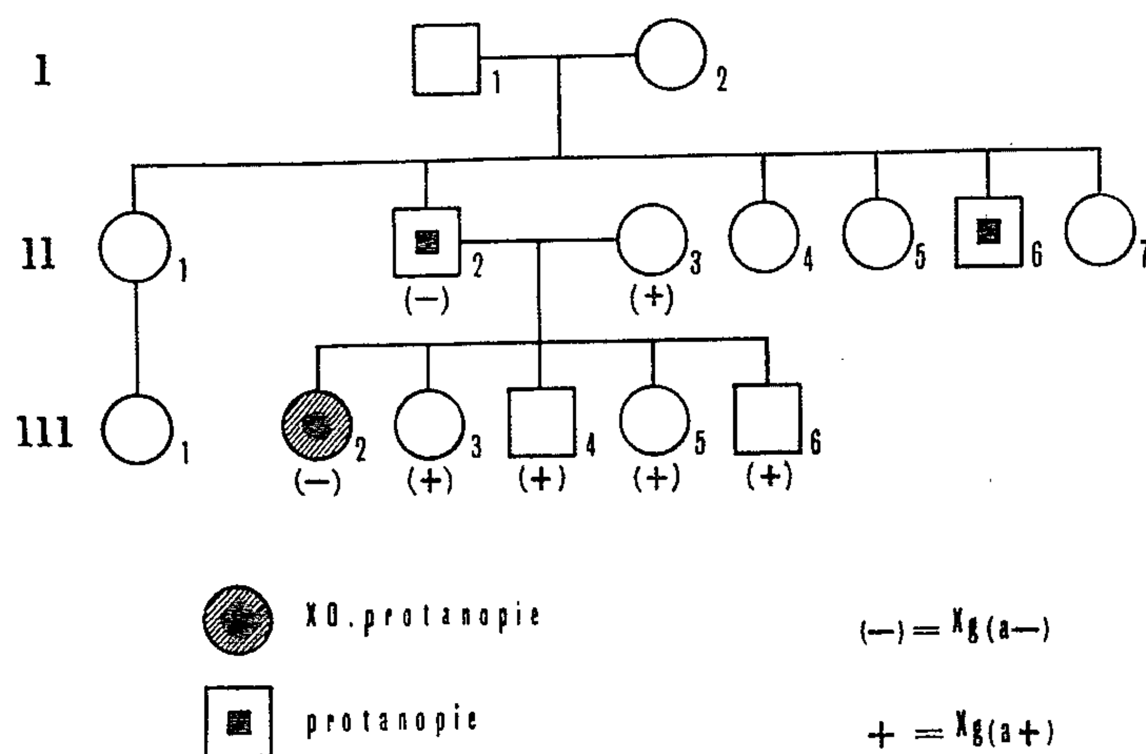
Avec le double critère de la dyschromatopsie et du groupe Xg, l'origine paternelle de l'X d'un s. de Turner est apparue très vraisemblable : XO et son père deutéranopes et Xg (*a*—); mère Xg (*a*+), sœur et frère de l'XO indemnes de cécité aux couleurs [4].

L'observation que nous rapportons se prête à une comparaison de probabilité d'origine paternelle ou d'origine maternelle de l'X de l'XO :

L'origine paternelle [l' XO étant Xg (a—) et protanope comme son père], conduirait dans tous les cas à la répartition observée : sujet XO de phénotype [a—] et [p] et ses quatre frères et sœurs (germains) à caryotype normal [a+] et [P].

L'origine maternelle, pour obtenir cette même répartition, obligerait à supposer que la mère II_3 est double hétérozygote Xg (a+ a—) et Pp.

Si l'on suppose que la mère II_3 est double hétérozygote il est possible de calculer la probabilité d'obtenir la répartition observée : XO [a—] et [p] et les quatre enfants [a+] et [P]. Le génotype d'une femme double



hétérozygote peut être soit en couplage (a+ P)/(a— P), soit en répulsion (a+ p)/(a— P), ces deux combinaisons étant à priori également probables.

Dans le cas de répulsion il faut, pour obtenir la répartition observée, qu'une recombinaison se produise entre les locus de Xg et de P; chaque enfant possède alors une chance sur deux de recevoir le chromosome recombiné correspondant à son phénotype. La probabilité d'une telle répartition est alors $1/2\ (x/2)^5$ si x est égal au pourcentage de recombinaison.

Dans le cas de couplage, il faut qu'aucune recombinaison ne se produise entre les locus Xg et P; chaque enfant possède alors une chance sur deux de recevoir le chromosome non recombiné correspondant à son phénotype. La probabilité d'une telle répartition familiale est alors $(1/2)\ [(1-x)/2]^5$.

D'où, au total, une femme double hétérozygote pourrait donner la répartition observée avec une probabilité de $(1/2)^6\ [x^5 + (1-x)^5]$.

On voit immédiatement que si le pourcentage de recombinaison est nul, la probabilité devient $(1/2)^6$. Cette estimée est la plus forte probabilité

possible puisqu'une fréquence de recombinaison égale à 1/2 conduirait à $(1/2)^{10}$.

On peut donc affirmer que l'origine maternelle du chromosome X de l'XO, accompagnée de la répartition observée chez ses germains correspondrait à une probabilité sûrement inférieure à 1/64 et très certainement supérieure à 1/1024.

La valeur exacte de la fréquence de recombinaison entre les locus Xg et P n'est pas exactement connue mais elle peut être estimée à environ 1/3 ([5]) ce qui correspondrait à une probabilité de 1/416.

Par ailleurs, aucun argument généalogique ne permettant d'établir l'hétérozygotie du sujet II_3 il devient logique d'estimer que la probabilité qu'a cette personne d'être double hétérozygote est égale au produit des probabilités élémentaires pour chacun des locus.

Parmi les femmes Xg ($a+$) on estime ([3]) que la fréquence des Xg ($a+a-$) est d'environ 1/2.

D'après les données recueillies ([6]) on peut estimer à 0,124 la fréquence des hétérozygotes P*p* dans la population féminine.

On peut en déduire que la probabilité de double hétérozygotie $a+/a-$, P/p du sujet II_3 est égale à 0,062.

En conclusion on est conduit au tableau suivant :

	Origine paternelle de l'X du s. de Turner considéré.	Origine maternelle de l'X du s. de Turner considéré.
Probabilité de la répartition observée dans la fratrie..	1	Pas de recombinaison entre les locus : $P = 0{,}06 \times \frac{1}{60}$, d'où $\# 1.10^{-3}$ Fréquence de recombinaison $= \frac{1}{3}$: $P = 0{,}06 \times \frac{1}{416}$, d'où $\# 1{,}4.10^{-4}$ Fréquence de recombinaison $= \frac{1}{2}$: $P = 0{,}06 \times \frac{1}{1024}$, d'où $\# 0{,}6.10^{-4}$

En définitive le rapport de probabilité entre l'origine paternelle et l'origine maternelle du chromosome X porté par le sujet XO peut être considéré comme certainement supérieur à 1000 contre 1.

Si l'on suppose que le processus responsable est prézygotique, il faut admettre qu'un spermatozoïde A + X a fécondé un ovule X-prive; si l'on suppose qu'un zygote XX a perdu un X, cet X serait maternel.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) Laboratoire de recherches des groupes sanguins du Lister Institute de Londres (Dr R. R. Race, Directeur).

(2) W. J. WELSHONS et L. B. RUSSELL, *Proc. nat. Acad. Sc.*, Washington, 45, 1959, p. 560.

(3) J. LINDSTEN, P. BOWEN, C. S. N. LEE, V. A. MCKUSIK, P. E. POLANI, M. WINGATE, J. N. EDWARDS, J. HAMPER, P. TIPPETT, R. SANGER et R. R. RACE, *Lancet*, i, 1963, p. 558.

(4) S. ALMQVIST, *in* J. LINDSTEN, *The nature and origin of X chromosome aberrations in Turner's syndrome. A cytogenetical and clinical study of 57 patients*, Almqvist and Wiksells, Uppsala, 1963.

(5) A. ADAM, C. SHEBA, R. SANGER, R. R. RACE, P. TIPPETT, J. HAMPER, J. GAVIN et O. J. FINNEY, *Ann. Hum. Genet. Lond.*, 26, 1963, p. 187.

(6) G. H. M. WAALER, *Acta Opht.*, 5, 1927, p. 309 et *Z. menschl. Abst. u. Vererbungslehre*, 45, 1927, p. 279.

(7) Ce travail a été réalisé avec l'aide financière du Commissariat à l'Energie atomique (contrat n° 6885 r) et du National Institute of Health (contrat n° B 4322.)

(*Institut de Progénèse*, 15, *rue de l'École-de-Médecine, Paris*, 6e).

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 11 JANVIER 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

M. **Pierre Chouard** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Botanique, par la mort de M. *Raoul Combes*.

MM. **Louis Giusta** et **Roger Schmitt** adressent des remerciements pour la distinction accordée à leurs travaux.

A la demande des auteurs, le pli cacheté accepté en la séance du 16 mars 1964 et enregistré sous le n° 14.665, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Chimie.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **Pierre-P. Grassé**, un volume de M. Constantin Chararas intitulé *Le pin maritime. Dépérissement général dans le Var. Étude du rôle des Insectes, des Conditions climatiques, des facteurs biologiques.* (*Adaptation possible de certaines essences dans le bassin méditerranéen*);

— par M. **Robert Debré**, *Diagnostic des maladies à virus*, de M. Roger Sohier;

— par M. **Jules Rouch**, *Considérations nouvelles sur la variation de la température dans l'Antarctique* qu'il vient de publier dans le *Bulletin de l'Association de Géographes français*.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Institut des hautes études de Dakar : *Annales de l'École Supérieure des Sciences* (Année 1954, Tome I; année 1955, Tome II; année 1957, Tome III; année 1959, Tome IV; année 1960, Tome V).

2° Conférence donnée au Palais de la Découverte : le 4 mai 1963 (n° D 90), par RAOUL-MICHEL MAY : *Les zoologistes français aux États-Unis au début du* XIXe *siècle.*

3° Bulletin de l'Association des Anatomistes : *La greffe simultanée intra-oculaire et chorio-allantoïdienne de gonades mâles et d'épiphyse chez l'embryon de Poulet,* par MARIE-JEANNE THILLARD; *Action des goudrons entiers de tabac sur la croissance des fibres nerveuses médullaires de l'embryon de Poulet* in vitro, par JACQUELINE GUIMARD; *Observation en contraste de phase de la régénération « per primam intentionem » des fibres nerveuses en culture chez l'embryon de Poulet,* par B. COURTEY; *Techniques de greffe de fragments de tissu pulmonaire permettant de les soumettre à l'action de diverses substances,* par JACQUES BOUCHARD; *Effets sur la vascularisation de l'embryon de Poulet de broyats embryonnaires irradiés,* par JEAN-PIERRE DENÈFLE.

4° Bulletin Biologique de la France et de la Belgique : *Action différentielle des rayons X et ultraviolets sur le tardigrade* Macrobiotus areolatus, *à l'état actif et desséché,* par RAOUL-MICHEL MAY, MONIQUE MARIA et JACQUELINE GUIMARD.

5° Extrait du Volume jubilaire dédié à Georges Petit : *L'œuf d'Ascidie : réactif biologique vis-à-vis d'antimitotiques et de cancérigènes,* par JACQUES BOUCHARD, CHRISTIANE BOUCHARD-MADRELLE et RAOUL-MICHEL MAY.

6° Archives d'Anatomie microscopique et Morphologie expérimentale : *Comparaison de l'action des rayons X et de l'anavenin du Serpent* naja naja *sur les mitoses de la cortico-surrénale chez la Souris,* par RAOUL-MICHEL MAY, JACQUELINE GUIMARD et JEAN-PIERRE DENÈFLE.

7° *Action de substances endogènes et exogènes sur le tissu nerveux en culture,* par RAOUL-MICHEL MAY et JACQUELINE GUIMARD.

8° *La Faune du sol et des rocailles,* par RAOUL-MICHEL MAY.

9° Académie royale de Belgique : *On the mineral components and the remnants of organic structures in shells of fossil molluscs,* par J. GRANDJEAN, CH. GRÉGOIRE et A. LUTTS.

10° Archives internationales de Pharmacodynamie et de Thérapie : *Propriétés pharmacodynamiques comparées de quelques dérivés méthylés de phénolamines naturelles,* par A. CESSION-FOSSION, R. MICHAUX et W. G. VERLY.

11° Université de Liège : *Action de la stimulation électrique du plexus brachial sur la différence de potentiel de la peau isolée de Grenouille; Les aspects cellulaires du transport actif; Effect of inorganic ions on the activity of L-glutamic acid dehydrogenase*, par Ernest Schoffeniels.

12° Bialostockie Towarzystwo Naukowe : *Acta Baltico-Slavica* (n° 1).

13° The collaborating Association to commemorate the 80th anniversary of the geological Survey of Japan : *Tertiary floras of Japan. Miocene floras.*

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Lille, le 3 janvier 1965, de M. **Maurice Bouly de Lesdain**, Correspondant pour la Section de Botanique. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

La Notice nécrologique d'usage sera déposée en l'une des prochaines séances.

A 16 h l'Académie se forme en Comité Secret.

La séance est levée à 16 h 30 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE DÉCEMBRE 1964.

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. Rapport C. E. A.-R 2 434. *Le radon et ses dérivés à vie courte dans la basse atmosphère,* par JEAN SERVANT. Centre d'études nucléaires de Saclay, 1964; 1 fasc. 27 cm.

Id. Rapport C. E. A.-R 2 444. *Études d'alliages plutonium-fer et d'alliages uranium-plutonium-fer,* par EHUD AVIVI. Centre d'études nucléaires de Fontenay-aux-Roses, 1964; 1 fasc. 27 cm.

Annuaire 1965. Recueil encyclopédique publié par le BUREAU des LONGITUDES. Paris, Gauthier-Villars; 1 vol. 19 cm.

Connaissance des temps ou des mouvements célestes pour l'an 1965 à l'usage des astronomes et des navigateurs, publiée par le BUREAU DES LONGITUDES. Paris, Gauthier-Villars; 1 vol. 24 cm.

Quelques documents inédits et imprévus de Pasteur et sur Pasteur, par DENISE WROTNOWSKA, in *Histoire de la médecine,* n° spécial 4, 1964. Communication à la Société française d'histoire de la médecine du 10 février 1962; 1 fasc. 23 cm.

Revue de l'Enseignement supérieur, 1964. *Les Instituts Pasteur.* Paris, S.E.V.P.E.N.; 1 fasc. 24 cm.

Nouveau traité de Chimie minérale, publié sous la direction de PAUL PASCAL. Tome XX, troisième fascicule. *Alliages métalliques* (suite), par P. BLUM, G. CABANE, P. CHEVENARD, J. DUBUISSON, C. HENRY LA BLANCHETAIS, E. JOSSO, R. LUCAS, M. OSWALD, PAUL PASCAL, A. ROBILLARD et J. TALBOT. Paris, Masson et Cie, 1964; 1 vol. 26 cm.

Université de Moscou. *Aux sources de l'humanité. Les principaux problèmes de l'anthropogenèse.* Moscou, 1964; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Académie des sciences de l'U. R. S. S. section sibérienne. *Phénomènes de perturbations dans les machines électriques. Méthodes de calcul approchées,* par EOSIM G. KAGANOV. Novosibirsk, 1964; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Id. *Méthodes et modèles d'économie mathématique.* Moscou, 1964; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Id. *Filiale de Karélie. Stratigraphie et condition de sédimentation des formations d'origine volcanique séro-siliceux de Karélie,* par V. M. TCHERNOV. Moscou, 1964; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Id. *Matériaux sur la génétique et la sélection des plantes agricoles.* Bakou, 1964; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Principes géochimiques de typologie et de systématique des recherches sur les paysages naturels, par MARIJA A. GLAZOWSKAJA. Université de Moscou, 1964; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Académie des sciences d'Azerbaïdjan. Institut d'histoire. *La civilisation matérielle en Azerbaïdjan. Travaux de l'expédition archéologique Kalalinski.* Bakou, 1964; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Id. *Histoire de la médecine en Azerbaïdjan de l'antiquité au* XIXe *siècle*, par I. K. Efendiev. Bakou, 1964; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. Institut économique. *L'industrie en Azerbaïdjan au* XIXe *siècle*, par A. S. Soumbatzade. Bakou, 1964; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Id. Institut de botanique V. L. Komarova. *Fondements biologiques de la reproduction des plantes gummifères et leur introduction dans les cultures et les règlements de l'Azerbaïdjan*, par M. A. Mikaïlov. Bakou, 1964; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Id. *Vers le développement de l'agriculture en Azerbaïdjan*, par-Bounjatov T. A. Ogly. Bakou, 1964; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Id. Institut neftekhimitches Protsessov. *Œuvres choisies*, tome I, par I. G. Mamedaliev. Bakou, 1964; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. Institut d'histoire. *La lutte pour le développement de l'éducation nationale en Azerbaïdjan au cours du premier plan quinquennal*, par Tamilla Mousajeva. Bakou, 1964; 1 vol. 19,5 cm (en langue russe).

Id. Institut de zoologie. *Les punaises, insectes nuisibles des cultures agricoles en Azerbaïdjan*, par Gidajatov D. Agakitchi Ogly. *Importance des maladies parasitaires des animaux agricoles en Azerbaïdjan et moyens de lutte*, par Sattar M. Ozly Asadov. Bakou, 1964; 2 fasc. 20 cm (en langue russe).



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *Sur une classe d'anneaux presque commutatifs.*

Note (*) de M. **Jean-Bernard Castillon**, présentée par M. René Garnier.

On se propose d'étendre à certains anneaux non commutatifs suggérés par les séries formelles de Hilbert des résultats classiques d'algèbre commutative tels que lemme d'Artin-Rees et lemme de Hensel (1).

1. Soient A un anneau à élément unité, non nécessairement commutatif, et $s_1, \ldots, s_n$ des automorphismes de A. Nous supposerons dans ce paragraphe que ces automorphismes commutent.

On désigne par $A[T_1, \ldots, T_n]_{s_1, \ldots, s_n}$, où $T_1, \ldots, T_n$ sont des indéterminées l'anneau défini comme suit :

— Le groupe abélien sous-jacent est celui de l'anneau $A[T_1, \ldots, T_n]$ des polynomes;

— Les indéterminées $T_1, \ldots, T_n$ commutent et $T_i a = s_i(a) T_i$ pour tout élément a de A.

Proposition 1. — *Si* A *est noethérien à gauche, il en est de même de* $A[T_1, \ldots, T_n]_{s_1, \ldots, s_n}$.

La preuve est analogue à celle du théorème classique de Hilbert sur les anneaux de polynomes. On remarque d'abord que si $\bar{s}_n$ est l'automorphisme de $A[T_1, \ldots, T_{n-1}]_{s_1, \ldots, s_{n-1}}$ prolongeant s_n par $\bar{s}_n(T_j) = T_j$,

$$A[T_1, \ldots, T_n]_{s_1, \ldots, s_n} = (A[T_1, \ldots, T_{n-1}]_{s_1, \ldots, s_{n-1}})[T_n]_{\bar{s}_n}.$$

Ceci permet de se ramener au cas où $n = 1$.

On désigne alors par M_n le A-module à gauche des éléments de degré au plus n de $A[T]_s$ et si $\mathfrak{a}$ est un idéal à gauche de $A[T]_s$ par $\mathfrak{a}_n$ le sous-module $\mathfrak{a} \cap M_n$.

L'application $z \rightsquigarrow f_n(z)$ de M_n dans A qui fait correspondre à z le coefficient de T^n est une forme linéaire. L'ensemble $\mathfrak{b}_n = f_n(\mathfrak{a}_n)$ est donc un idéal à gauche de A et l'on voit par multiplication par T que $s(\mathfrak{b}_n) \subset \mathfrak{b}_{n+1}$.

La suite croissante

$$\mathfrak{b}_0 \subset s^{-1}(\mathfrak{b}_1) \subset \ldots \subset s^{-n}(\mathfrak{b}_n) \subset \ldots$$

est stationnaire et l'on en déduit l'existence d'un entier p tel que

$$\mathfrak{b}_p = s^{-1}(\mathfrak{b}_{p+1}) = \ldots = s^{-n}(\mathfrak{b}_{p+n}).$$

On montre alors sans difficultés que pour $n \geq p$, l'ensemble $\mathfrak{a}_n$ est contenu dans l'idéal à gauche engendré par $\mathfrak{a}_p$ dans $A[T]_s$ et donc que $\mathfrak{a}$ admet pour système de générateurs un système fini de générateurs de $\mathfrak{a}_p$.

THÉORÈME 1. — *Soit* A *un anneau à élément unité, non nécessairement commutatif, noethérien à gauche. Soit* $\mathfrak{m}$ *un idéal (bilatère) de* A *possédant les propriétés suivantes :*

Il existe un système $m_1, \ldots, m_n$ *de générateurs de* $\mathfrak{m}$ *en tant qu'idéal à gauche et un système* $s_1, \ldots, s_n$ *d'automorphismes de* A *tels que*

$$m_i a = s_i(a) m_i \qquad (i = 1, \ldots, n) \tag{1}$$

pour tout a *de* A *et*

$$s_i(m_j) = m_j \qquad (i, j = 1, \ldots, n). \tag{2}$$

Le couple (A, $\mathfrak{m}$) *satisfait au lemme d'Artin-Rees, c'est-à-dire :*

Si E *est un* A-*module à gauche de type fini et* F *un sous-module, il existe un entier* k *tel que si* $n \geq k$,

$$\mathfrak{m}^n E \cap F = \mathfrak{m}^{n-k}(\mathfrak{m}^k E \cap F).$$

La preuve suit la preuve classique du cas commutatif, obtenu d'ailleurs si A est commutatif avec $s_1 = \ldots = s_n =$ application identique.

On considère d'abord l'anneau de Rees $A' = A[m_1 T, \ldots, m_n T]$ de l'idéal $\mathfrak{m}$. C'est l'ensemble des éléments de la forme $\sum a_i T^i$, où a_i appartient à $\mathfrak{m}^i$.

Il résulte de la proposition 1 qu'il est noethérien à gauche. On peut, en effet, définir un homomorphisme surjectif de l'anneau $A[T_1, \ldots, T_n]_{s_1, \ldots, s_n}$ sur A' en posant

$$\theta(a_{i_1 \ldots i_n} T_1^{i_1} \ldots T_n^{i_n}) = a_{i_1 \ldots i_n}(m_1 T) \ldots (m_n T).$$

Soient E et F comme dans l'énoncé. On considère le A'-module à gauche E' des sommes formelles

$$Z_0 + Z_1 T + \ldots + Z_r T^r,$$

où Z_i appartient à $\mathfrak{m}^i E$, et le sous-A'-module homogène F' des telles sommes avec Z_i dans $\mathfrak{m}^i E \cap F$.

Il est de type fini comme E'. Si $(u_1 T^{n(1)}, \ldots, u_s T^{n(s)})$ est un système fini de générateurs homogènes avec u_t dans $\mathfrak{m}^{n(t)} E \cap F$, on pose $k = \sup(n(t))$ et l'on vérifie que

$$\mathfrak{m}^n E \cap F \subset \mathfrak{m}^{n-k}(\mathfrak{m}^k E \cap F) \qquad \text{si} \quad n \geq k.$$

On déduit de ce qui précède les généralisations de propriétés classiques :

— Si l'idéal $\mathfrak{m}$ est contenu dans le radical de Jacobson de A, la topologie $\mathfrak{m}$-adique de E est séparée. Le sous-module F est fermé dans la topologie $\mathfrak{m}$-adique;

— On peut considérer le complété $\hat{A}$ d'un tel anneau dans la topologie $\mathfrak{m}$-adique. Il a une structure naturelle de A-bimodule. Le complété $\hat{E}$ du A-module topologique E supposé de type fini est muni d'une structure naturelle de $\hat{A}$-module à gauche et s'identifie fonctoriellement à $E \otimes_A \hat{A}$.

Le foncteur : $E \rightsquigarrow \hat{E}$ de la catégorie des A-modules à gauche dans celle des $\hat{A}$-modules à gauche est donc exact et l'on déduit la A-fidèle platitude de $\hat{A}$.

2. Soient A un anneau, non nécessairement commutatif, local d'idéal maximal $\mathfrak{m}$ de corps résiduel k : l'ensemble $\mathfrak{m}$ est donc l'ensemble des éléments non inversibles à droite et aussi des éléments non inversibles à gauche.

Théorème 2. — *On suppose que l'idéal (à gauche)* $\mathfrak{m}$ *est engendré par des éléments* $m_1, \ldots, m_n$ *tels que, pour* $i = 1, \ldots, n$, *il existe un endomorphisme unitaire* s_i *de* A *avec* $m_i a = s_i(a) m_i$ *et* $s_i(a) - a$ *dans* $\mathfrak{m}$ *pour tout* a *de* A.

On suppose, en outre, que la topologie $\mathfrak{m}$*-adique est séparée et que* A *est complet. Alors, le couple* (A, $\mathfrak{m}$) *satisfait au lemme de Hensel sous la forme suivante :*

Soit $f(X)$ *un polynome unitaire à coefficients dans* A,

$$\bar{f}(X) = \bar{g}(X)\,\bar{h}(X)$$

une décomposition du polynome réduit modulo $\mathfrak{m}$ *en produit de deux polynomes unitaires satisfaisant à la condition*

$$\bar{g}(X)\,k[X] + k[X]\,\bar{h}(X) = k[X].$$

Il existe alors des représentants unitaires $g(X)$ *et* $h(X)$ *respectivement de* $\bar{g}(X)$ *et* $\bar{h}(X)$ *tels que* $f(X) = g(X)\,h(X)$.

La preuve suit la preuve classique du cas commutatif. On remarque que les termes

$$m_{(\alpha)} = m_{\alpha_1} \ldots m_{\alpha_p},$$

où α_i appartient à l'ensemble $(1, \ldots, n)$ forment un système de générateurs de $\mathfrak{m}^p$.

On construit par récurrence des polynomes *unitaires* $g_p(x)$ et $h_p(x)$ tels que

$$f(x) - g_p(x)\,h_p(x) = \Sigma_{(\alpha)}\, z_{(\alpha)}(x)\, m_{(\alpha)} \quad \text{appartienne à } \mathfrak{m}^p A[x],$$
$$\bar{g}_p(x) = \bar{g}(x), \qquad \bar{h}_p(x) = \bar{h}(x).$$

A cet effet, $g_p(x)$ et $h_p(x)$ ayant été choisis, on pose

$$g_{p+1}(x) = g_p(x) + \Sigma_{(\alpha)}\, v_{(\alpha)}(x)\, m_{(\alpha)},$$
$$h_{p+1}(x) = h_p(x) + \Sigma_{(\alpha)}\, w_{(\alpha)}(x)\, m_{(\alpha)}.$$

D'où

$$f(x) - g_{p+1}(x)\,h_{p+1}(x) = \Sigma_{(\alpha)}[z_{(\alpha)}(x) - g_p(x)\,w_{(\alpha)}(x) - v_{(\alpha)}(x)\,s_{(\alpha)}(h_p(x))]\,m_{(\alpha)}$$
$$(\text{modulo } \mathfrak{m}^{2p} A[x]),$$

où

$$s_{(\alpha)}(h_p(x)) = s_{\alpha_1}(\ldots(s_{\alpha_p}(h_p(x)))\ldots).$$

Mais, $\overline{s_{(\alpha)}(h_p(x))} = \overline{h}_p(x)$ et la démonstration s'achève comme la démonstration classique, en choisissant $v_{(\alpha)}(x)$ et $w_{(\alpha)}(x)$ en sorte que le membre de droite appartienne à $\mathfrak{m}A[x]$, ce qui est possible puisque

$$g_p(x)\,A[x] + A[x]\,s_{(\alpha)}(h_p(x)) + \mathfrak{m}A[x] = A[x].$$

Remarque. — La condition $s_i(a) - a$ appartient à $\mathfrak{m}$ est satisfaite si s_i est idempotent, c'est-à-dire si $s_i^2 = s_i$. Car, s_i induit alors un endomorphisme non nul et idempotent $\overline{s}_i$ du corps résiduel k et donc l'application identique sur celui-ci.

Il en résultera dans ce cas que l'anneau A est somme directe du sous-anneau $s_i(A)$ et de l'idéal noyau de s_i. Un exemple de tel endomorphisme s_i est donné par la projection de A sur un corps des représentants si celui-ci existe.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) ZARISKI et SAMUEL, *Commutative Algebra*, II, Van Nostrand, 1960.

(La Colombière D, route de Ganges, Montpellier, Hérault.)

ALGÈBRE. — *Une classe d'homomorphismes naturels.*
Note (*) de M. **Jean Guérindon**, transmise par M. Louis Antoine.

On définit en Algèbre commutative une topologie linéaire (dite naturelle) sur les modules noethériens. Comparaison avec la topologie usuelle, application aux anneaux de Jacobson et aux anneaux semi-locaux. Définition d'une classe d'homomorphismes et leur caractérisation dans le cas des anneaux locaux.

Les anneaux seront tous supposés commutatifs, unitaires et *noethériens*, les modules sont unitaires et noethériens, les homomorphismes d'anneau sont unitaires. Enfin toutes les topologies linéaires de modules satisfont à la condition antérieurement donnée (*Bull. Soc. Math. France*, 1958, p. 503): un système fondamental de voisinages de o est constitué par des sous-modules E_i dont la famille est *filtrante inférieurement* pour la relation d'inclusion.

Définition. — *On appelle « topologie naturelle » sur un A-module noethérien* E *la topologie dont un système fondamental de voisinages est constitué par les sous-modules* F_α *tels que* E/F_α *soit artinien.*

Cette topologie $\tau_A(E)$ peut aussi se définir au moyen des sous-modules $I_\beta E$ avec A/I_β artinien (I_β idéal). Les sous-modules F_α sont les sous-modules dont le transporteur (ou résiduel en E) est de *cohauteur nulle*.

Définition. — *On appelle « topologie naturelle » sur* A *la topologie* $\tau_A(A)$ (elle est séparée d'après le théorème 1).

Par exemple, si A est semi-local, $\tau_A(A)$ est la topologie J-adique en désignant par J le radical de Jacobson de A.

Définition. — *On appelle catégorie* $\mathcal{C}$ *la catégorie des anneaux noethériens chacun muni de sa topologie naturelle avec comme morphismes les homomorphismes h qui sont continus.*

Lemme 1. — *Soit f l'injection canonique* $A \to A[X]$. *Alors* A *est un anneau de Jacobson si et seulement si f appartient à* $\mathcal{C}$.

En effet, A est un anneau de Jacobson si et seulement si tout idéal maximal de A [X] se contracte sur A suivant un idéal maximal. On en déduit facilement le résultat.

Lemme 2. — *Si* $A \subset B$ *et si* A *et* B *sont deux anneaux locaux, le plongement de* A *en* B *est en* $\mathcal{C}$ *si et seulement si* B *domine* A.

En effet, si M(B) et M(A) sont les idéaux maximaux de B et A et $f: A \to B$ l'injection canonique, désignons par p l'idéal premier

$$f^{-1}[M(B)] = M(B) \cap A.$$

On a $f \in \mathcal{C}$ si et seulement si p est de cohauteur o, c'est-à-dire $p = M(A)$ ou encore $M(A) \subset M(B)$.

Le résultat suivant est connu lorsque A est semi-local. On a le

Théorème 1. — *La topologie* $\tau_A(E)$ *est séparée. Tout sous-module* F *de* E *est fermé et la topologie* $\tau_A(F)$ *est induite sur* F *par* $\tau_A(E)$.

Corollaire. — *La catégorie* $\Gamma(A)$ des A-modules noethériens E (munie des homomorphismes continus) est *abélienne*.

Pour comparer les topologies sur F, on prend E' avec $E' \subset E$ et E/E' artinien. On pose $F' = F \cap E'$ et l'on plonge $F/(F \cap E')$ en E/E'. On en déduit la relation $\mathcal{T} > \tau_A(F)$ en désignant par $\mathcal{T}$ la topologie induite. Pour démontrer l'inclusion inverse, on prend un voisinage G de o pour $\tau_A(F)$. Il existe des idéaux maximaux, $M_1, \ldots, M_h$ de A et des entiers α_i tels qu'on ait l'inclusion

$$M_1^{\alpha_1} F \cap \ldots \cap M_h^{\alpha_h} F \subset G$$

et (lemme d'Artin-Rees) des entiers k_i tels que pour $n \geq \sup(k_i)$ on ait pour tout i,

$$F \cap M_i^n E = M_i^{n-k_i}(M_i^{k_i} E \cap F) \subset M_i^{n-k_i} F$$

et l'on a pour n grand $(M_1 \ldots M_h)^n E \cap F \subset G$. Donc G est un voisinage de zéro pour $\mathcal{T}$, et l'on a

$$\mathcal{T} < \tau_A(F), \qquad \text{d'où} \qquad \mathcal{T} = \tau_A(F).$$

On obtient aisément le reste du théorème en considérant tous les modules $\bigcap_n M_i^n(E/F)$. La structure du complété $\hat{A}$ de A pour la topologie $\tau_A(A)$ est obtenu au moyen du

Théorème 2. — *Le complété* $\hat{A}$ *de* A *pour* $\tau_A(A)$ *est isomorphe au produit des complétés de* A *relativement à ses idéaux maximaux.*

Soit M_i la famille des idéaux maximaux de A et N_i le M_i-composant de l'idéal nul de A ; soit $\hat{A}_{M_i}$ le complété de l'anneau localisé A_{M_i} dont l'idéal maximal est μ_i. La topologie T'_i induite sur A/N_i par la topologie μ_i-adique est moins fine que la topologie T_i déduite de $\tau_A(A)$ par passage au quotient, car les puissances symboliques $M_i^{(n)} = (M_i^n A_{M_i}) \cap (A/N_i)$ sont des idéaux particuliers de cohauteur nulle de A/N_i. On en déduit l'inclusion des complétés $\widehat{(A/N_i)}_{T_i} \subset \widehat{(A/N_i)}_{T'_i} \subset \hat{A}_{M_i}$. Or, d'après le théorème 1, tout idéal I de A est fermé pour $\tau_A(A)$; alors $A_i = \widehat{(A/N_i)}_{T_i}$ est un quotient de A'. On désignera par $\varphi_i : A' \to A_i$ l'homomorphisme associé et φ le produit des φ_i. On a $\varphi : A' \to P = \prod_i \hat{A}_{M_i}$. Comme A' est compact et $\varphi(A')$ partout dense, φ est surjectif ; soit N son noyau. On a alors

$$N = A' \cap \varphi^{-1}\left(\bigcap_i \hat{N}_i\right) = o$$

car chaque N_i est fermé et $\bigcap_i N_i = o$.

Soit maintenant J le radical de Jacobson de A et $P_A(E)$ la topologie J-adique sur E. On a le

THÉORÈME 3. — On a $\tau_A(E) > P_A(E)$. *Si l'on suppose* $E = A$, *alors on a* $\tau = P$ *si et seulement si* A *est semi-local.*

En effet, si F est un voisinage de o pour $\tau_A(E)$, on a $F \supset (M_1 \ldots M_k)^n E$ et $F \supset J^n E$. Lorsque $E = A$, on étudie la radical de A (*loc. cit.*, th. 9, 2, p. 481).

Soit $\mathfrak{T}$ une topologie linéaire définie sur l'anneau noethérien A. On suppose que $\mathfrak{T}$ est plus fine que la topologie naturelle τ. On définit τ au moyen de la famille $I_\mu (\mu \in M)$ des idéaux de cohauteur nulle et $\mathfrak{T}$ au moyen d'une famille $\{J_\lambda\} = \{I_\mu\} \cup \{K_\gamma\} (\lambda \in L, \gamma \in N)$. Pour chaque γ on a cohauteur $K_\gamma \geqq 1$. La topologie $\mathfrak{T}$ est séparée d'après le théorème 1.

Si l'on considère pour tout couple J, J′ tel que $J_\lambda \subset J_{\lambda'}$ l'homomorphisme canonique $f_{\lambda\lambda'} : A/J_\lambda \to A/J_{\lambda'}$, on posera

$$\tilde{A} = \varprojlim A/J_\lambda (f_{\lambda\lambda'}, \lambda \in L) \qquad \text{et} \qquad \hat{A} = \varprojlim A/I_\mu (f_{\mu\mu'}, \mu \in M).$$

Comme $\mathfrak{T}$ et τ sont *séparées* ces limites projectives sont les *complétés* de A pour les topologies $\mathfrak{T}$ et τ respectivement. On a le

THÉORÈME 4. — *Il existe une injection canonique* φ *de* $\tilde{A}$ *en* $\hat{A}$ *en sorte qu'on ait les inclusions* $A \subset \tilde{A} \subset \hat{A}$.

On remarque que tout idéal qui contient un idéal I_μ est un idéal $I_{\mu'}$ et donc que, $I_\mu \not\subset K_\gamma$ pour tout couple (μ, γ). De plus, chaque K_γ est, d'après le théorème 1, une intersection $\bigcap_l I_{\gamma, l}$. Si $x \in \hat{A}$, on a $x = (\xi_\mu)(\xi_\gamma)$, avec $\xi_\mu \in A/I_\mu$ et $\xi_\gamma \in A/I_\gamma$ pour tous les μ et γ. Alors de $I_\mu \not\subset K_\gamma$ on déduit que $(\xi_\mu) \in \varprojlim A/I_\mu$. On posera $\varphi(x) = (\xi_\mu)$. La considération des homomorphismes $A/K_\gamma \to A/I_{\gamma, l}$ montre alors que φ est injective, d'où le théorème.

On va particulariser la topologie $\mathfrak{T}$ et poser la :

DÉFINITION. — Soit $f : A \to B$ un homomorphisme d'anneaux noethériens et $\mathfrak{T}$ la topologie réciproque sur A de la topologie naturelle de B. On notera $\tilde{A}_f$ le complété de A pour cette dernière, on a le

THÉORÈME 5. — *Pour tout homomorphisme f de* A *en* B *on a une injection canonique* $g : \tilde{A}_f \to \hat{A}$ *et les inclusions* $\tilde{A} \subset \tilde{A}_f \subset \hat{A}$.

Cela résulte immédiatement du théorème 4. Notons que *l'application g est surjective* dans les cas particuliers suivants :

a. A est semi-local *complet* et B quelconque; *b.* A est semi-local et B son complété, *f* l'injection canonique; *c.* A et B sont des anneaux locaux et B *domine* A; *d.* si A est un anneau de Jacobson noethérien et *f* l'injection canonique de A en B = A [X]; *e.* si $\mathfrak{T}$ et τ sont *identiques.*

Notons alors que *g peut être surjective sans que les topologies* $\mathfrak{T}$ *et* τ *coïncident.* Par exemple, si A est un anneau local complet non primaire et B = A [X], alors A n'est pas un anneau de Jacobson.

DÉFINITION. — *Un homomorphisme d'anneaux noethériens* $f : A \to B$ *est dit naturel si l'application g est surjective.*

Si f est naturelle, les anneaux $\tilde{A}$ et $\hat{A}$ sont isomorphes et la structure de $\tilde{A}$ est alors donnée par le théorème 2.

On va fixer B et poser le *problème général* : déterminer tous les homomorphismes *naturels* en B. Il suffit de savoir résoudre le problème lorsque f est injective. On a la solution si B est *local*, d'idéal maximal M(B) au moyen du :

THÉORÈME 6. — *Si* B *est un anneau local et* A *un sous-anneau noethérien de* B, *l'injection canonique de* A *et* B *est naturelle si et seulement si les conditions suivantes sont satisfaites : a.* A *est local; b. il existe une injection de* $\hat{A}$ *en* $\hat{B}$ *telle qu'on ait* $A \to \hat{A} \to \hat{B} = A \to B \to \hat{B}$; *c.* $\hat{A}$ *est le complété de* A *pour la topologie* [M (B) ∩ A)*-adique.*

En effet, il existe un homomorphisme (continu) u de $\tilde{A}_f$ en $\hat{B}$, si l'on a $f : A \to B$ (f injective). Par hypothèse, on a un isomorphisme $\varphi : \tilde{A}_f \to \hat{A}$. Alors $\psi \circ \varphi^{-1} : \hat{A} \to \hat{B}$ est l'injection cherchée. De plus, d'après le théorème 2, $\hat{A}$ est le produit de α anneaux locaux, α désignant le nombre cardinal du spectre maximal de A. Comme les seuls éléments idempotents de B sont 0 et 1, on a $\alpha = 1$, et A est local. Comme la topologie réciproque $\mathcal{T}$ est la topologie p-adique avec $p = A \cap [M(B)]$, on a la partie directe de l'énoncé. Il est enfin immédiat de voir que les conditions a, b et c entraînent que $A \to B$ est une injection naturelle, d'où le théorème.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(Faculté des Sciences de Rennes, Ille-et-Vilaine.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Un théorème sur la convergence presque partout de la série de Fourier.* Note (*) de M. **Lazar Karadžić**, présentée par M. Paul Lévy.

Soit $f(x)$ fonction intégrable et périodique de période 2π et soit

$$f(x) \sim \frac{a_0}{2} + \sum_{1}^{\infty} a_n \cos nx + b_n \sin nx. \tag{1}$$

F. Wang [1] a démontré le théorème suivant :

Si $1 < \alpha < 2$ *et si*

$$\Sigma\,(a_n^2 + b_n^2) \log^{\alpha-1} n < \infty,$$

alors la série de Fourier (1) *est sommable* (R, exp $\log^{\alpha} n$, δ), $\delta > 0$, *presque partout* [2].

Théorème. — *Si la série*

$$\Sigma\,(a_n^2 + b_n^2) \log^{\alpha-1} n \qquad (1 < \alpha < 2)$$

converge, la série de Fourier (1) *converge alors presque partout.*

Ce théorème résulte du théorème ci-dessus de F. Wang et de la proposition suivante :

Proposition. — *Si la série* (1) *est sommable presque partout suivant le procédé de Riesz* (R, λ_n, δ) *et si*

$$\Sigma\,(n_n^2 + b_n^2) < \infty, \tag{2}$$

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{1}{u_n(t)} - \dfrac{1}{u_{n+r}(t)} = O(\alpha_n) \qquad \text{pour} \quad t > \max(\lambda_n, \lambda_{n+r}) \\ \left[r = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots, \pm s;\ u_n(t) = \left(1 - \dfrac{\lambda_n}{t}\right)^{\delta},\ 0 < \lambda_n < \lambda_{n+1} \to \infty;\ \Sigma\,\alpha_n^2 < \infty\right], \end{array}\right. \tag{3}$$

elle converge alors presque partout.

Démonstration de la proposition. — La somme partielle de la série (1) en un point fixe x peut être écrite sous la forme suivante

$$\begin{aligned} s_n(x) &= \frac{1}{2} a_0 + \sum_{k=1}^{n} a_k \cos kx + b_k \sin kx \\ &= \frac{1}{2} a_0 + \sum_{k=1}^{n} \left[\frac{a_k}{M} u_k(t) \cos kx + \frac{b_k}{M} u_k(t) \sin kx\right] \frac{M}{u_k(t)} \\ &= \frac{1}{2} a_0 + M \left[\sum_{1}^{p} \frac{u_{m_k}(t)\, a_{m_k} \cos m_k x}{M u_{m_k}(t)} + \sum_{1}^{q} \frac{u_{n_k}(t)\, a_{n_k} \cos n_k x}{M u_{n_k}(t)}\right] \\ &\quad + M \left[\sum_{1}^{p'} \frac{u_{m'_k}(t)\, b_{m'_k} \sin m'_k x}{M u_{m'_k}(t)} + \sum_{1}^{q'} \frac{u_{n'_k}(t)\, b_{n'_k} \sin n'_k x}{M u_{n'_k}(t)}\right], \end{aligned} \tag{4}$$

où

$$a_{m_k}\cos m_k x > 0,\quad a_{n_k}\cos n_k x < 0;\quad b_{m'_k}\sin m'_k x > 0,$$
$$b_{n'_k}\sin n'_k x < 0;\quad |a_k|,\quad |b_k| < \mathrm{M};\quad p+q=p'+q'=n.$$

La suite (4), d'après la relation (9) qui se trouve dans le travail [3], peut être écrite définitivement sous la forme

$$(5)\qquad s_n(x)=\frac{1}{2}a_0+\mathrm{M}\left[\log \mathrm{A}_n(x)\,\mathrm{B}_n(x)+\sum_1^m \varepsilon\,\mathrm{C}_{k,0}+\sum_1^m \varepsilon\,\mathrm{D}_{k,0}+\sum_1^{m'} \varepsilon\,\mathrm{C}_{k,1}+\sum_1^{m'} \varepsilon\,\mathrm{D}_{k,1}\right],$$

où

$$\mathrm{A}_n(x)=\frac{\prod_{k=1}^{q}\left(1+\frac{a_{n_k}}{\mathrm{M}}u_{n_k}(t)\cos n_k x\right)}{\prod_{k=1}^{p}\left(1-\frac{a_{m_k}}{\mathrm{M}}u_{m_k}(t)\cos m_k x\right)},$$

$$\mathrm{B}_n(x)=\frac{\prod_{k=1}^{q'}\left(1+\frac{b_{n'_k}}{\mathrm{M}}u_{n'_k}(t)\sin n'_k\right)}{\prod_{k=1}^{p'}\left(1-\frac{b_{m'_k}}{\mathrm{M}}u_{m'_k}(t)\sin m'_k x\right)};$$

$$\mathrm{C}_{k,i}=\left(\widehat{\mathrm{P}_{k,i}\mathrm{Q}}_{k,i}-\widehat{\mathrm{P}_{k-1,i}\mathrm{Q}}_{k-1,i}\right)\left(1-e^{-\overline{\mathrm{H}_{k,i}\mathrm{K}}_{k,i}}\right)\qquad(i=0,1);$$
$$\mathrm{D}_{k,i}=\left(1-e^{-\overline{\mathrm{H}_{k-1,i}\mathrm{K}}_{k-1,i}}\right)\left(1-e^{-\overline{\mathrm{H}_{k,i}\mathrm{K}}_{k,i}}\right)\qquad(i=0,1),$$

$$\Big(\widehat{\mathrm{P}_{k,i}\mathrm{Q}}_{k,i}=(u_{\nu,i}(t))^{-1},\qquad \widehat{\mathrm{P}_{k-1,i}\mathrm{Q}}_{k-1,i}=(u_{\nu-r,i}(t))^{-1},$$
$$r=1,2,3,\ldots,\qquad r=\mathrm{O}(1);\qquad k-\nu=\mathrm{O}(1);\ \overline{\mathrm{H}_{k,0}\mathrm{K}}_{k,0}=\pm\log\frac{\mathrm{A}_k(x)}{\mathrm{A}(x)},$$
$$\overline{\mathrm{H}_{k,1}\mathrm{K}}_{k,1}=\pm\log\frac{\mathrm{B}_k(x)}{\mathrm{B}(x)},\quad \lim \mathrm{A}_n(x)=\mathrm{A}(x),\qquad \lim \mathrm{B}_n(x)=\mathrm{B}(x)\Big),\qquad \varepsilon=\pm 1.$$

Dans la relation (5) la suite $\{\log \mathrm{A}_n(x)\mathrm{B}_n(x)\}$ converge presque partout, ce qui résulte évidemment de l'hypothèse (2) et de la supposition que la série (1) est sommable (R, λ_n, δ) presque partout.

Il résulte des hypothèses (2) et (3), et de ce qui a été dit dans le travail [3] que les séries : $\Sigma\varepsilon\,\mathrm{C}_{n,i}$, $\Sigma\varepsilon\,\mathrm{D}_{n,i}$ $(i=0,1)$ convergent absolument.

Par conséquent, la suite (5) converge presque partout si la série (1) est sommable (R, λ_n, δ) presque partout et si les conditions (2) et (3) sont satisfaites.

Démonstration du théorème. — Le théorème ci-dessus résulte avec évidence de la proposition susmentionnée et du théorème de F. Wang, lorsqu'on prend en considération que la condition (3) est satisfaite pour $\lambda_n=\exp(\log^\alpha n)$.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) F. T. Wang, *On Riesz summability of Fourier series* (III) (*Proc. London Math. Soc.*, 51, 1949).

(2) Le procédé de sommation (R, λ_n, δ) de Riesz consiste à définir $f(x)$ par la formule

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \lim_{t \to \infty} \sum_{n>0,\, \lambda_n \leq t} (a_n \cos nx + b_n \sin nx)\left(1 - \frac{\lambda_n}{t}\right)^{\delta}.$$

(3) L. Karadžić, *Remarques sur certains théorèmes de la théorie de séries*, Publ. de la Faculté d'Électrotechnique, série : *Math. et Phys.* n° 123, Belgrade, 1964.

(*Novi Beograd, C-V soliter*, II/33, *Beograd, Yougoslavie.*)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Quelques théorèmes concernant la stabilité des solutions de certaines équations non linéaires.* Note (*) de M. ANDRZEJ GRANAS, présentée par M. Jean Leray.

Nous considérons dans cette Note quelques questions concernant la théorie de l'équation non linéaire $x = F(x)$, où F est une application compacte dans un espace normé E.

1. PRÉLIMINAIRES [1]. — Soient $E = (E, \|.\|)$ un espace linéaire normé et $X, Y \subset E$. On appelle *champ vectoriel compact* de X dans Y toute application $f : X \to Y$ de la forme

$$f(x) = x - F(x) \qquad (x \in X),$$

où $F : X \to E$ est une application compacte [c'est-à-dire $\overline{F(X)}$ est compact].

PROPOSITION 1. — *Soit* $f : X \to E$ *un champ compact. Si* X *est fermé,* $f(X)$ *l'est également. Si* $C \subset E$ *est compact,* $f^{-1}(C)$ *l'est également.*

Soit $f : X \to Y$ un champ compact; X_0 étant une partie quelconque de X, $f | X_0 = f'$ désigne la restriction de f à la partie X_0. Le champ f est nommé prolongement de f' à X et nous écrivons, dans ce cas, $f' \subset f$.

Soient X un sous-ensemble fermé de E, U un composant de $E - X$ et $\varphi : X \to P$ un champ compact de X dans $P = E - \{o\}$. On nomme φ champ *inessentiel* (par rapport à U) s'il existe un champ compact $f : X \cup U \to P$ tel que $f \subset \varphi$. Sinon, on nomme φ champ compact *essentiel.*

2. SOLUTIONS STABLES [2]. — Dans la suite nous désignons par U un ensemble ouvert dans E, $\overline{U}$ sa fermeture et $X = \mathrm{Fr}(U)$ sa frontière; $\varphi : X \to P$ étant un champ compact essentiel, $K = K_\varphi$ désigne l'ensemble de tous les champs vectoriels compacts $f : \overline{U} \to E$ de $\overline{U}$ dans E, tel que $f | X = \varphi$. L'ensemble K devient un espace métrique (K, ρ) lorsqu'on définit la distance entre $f, g \in K$ par la formule

$$\rho(f, g) = \sup_{x \in \overline{U}} \| f(x) - g(x) \| = \sup_{x \in \overline{U}} \| F(x) - G(x) \|.$$

PROPOSITION 2. — *Si* $(E, \|.\|)$ *est complet,* (K, ρ) *l'est également.*

La fonction $f \to \varkappa(f)$. — Désignons par 2^U l'espace des ensembles compacts $A \subset U$ avec la distance de Hausdorff

$$\delta(A, B) = \inf \{ \varepsilon \mid W_\varepsilon(A) \supset B, W_\varepsilon(B) \supset A \} \qquad (A, B \in 2^U) \quad [3].$$

A tout élément $f \in K$ associons l'ensemble $\varkappa(f)$ de toutes les solutions de l'équation $f(x) = o$; l'ensemble $\varkappa(f) \subset U$ est évidemment non vide et compact.

LEMME 1. — *La fonction* $\varkappa : K \to 2^U$ *définie par la correspondance* $f \to \varkappa(f)$ *est semi-continue supérieurement dans* K.

Ceci résulte immédiatement de la proposition 1.

Définition d'une solution stable. — Soient $f \in K$ et $a \in \varkappa(f)$. On dit que a est une *solution stable* de l'équation $f(x) = 0$, si à tout voisinage $W_\varepsilon(a)$ de a dans U, on peut faire correspondre un voisinage $V(f)$ de f dans K tel que la condition $g \in V(f)$ entraîne l'existence d'un point $x \in U$ tel que $x \in W_\varepsilon(a)$ et $g(x) = 0$.

Si $f \in K$ nous désignons par $\sigma(f)$ l'ensemble des solutions stables de l'équation $f(x) = 0$.

PROPOSITION 3. — *a étant un point isolé de $\varkappa(f)$, soit* S *la frontière d'une boule* W *de centre a telle que l'intersection $\varkappa(f) \cap (\overline{W} - (a))$ soit vide. Alors $a \in \sigma(f)$ si, et seulement si, le champ compact $f|S$ de* S *dans* P *est essentiel par rapport à* W.

PROPOSITION 4. — *Si $\varkappa(f)$ est isolé, $\sigma(f)$ est non vide.*

L'ensemble $K_0 = \{ f \in K, \varkappa(f) = \sigma(f) \}$. — Considérons le sous-ensemble $K_0 \subset K$ défini par la condition : $f \in K_0 \Leftrightarrow$ toutes les solutions de l'équation $f(x) = 0$ sont stables.

LEMME 2. — *f appartient à K_0 si, et seulement si, f est un point de continuité de la fonction $\varkappa : K \to 2^U$.*

Démonstration. — $K_\varkappa$ étant l'ensemble des points de continuité de $\varkappa$, nous voulons montrer $K_\varkappa \overset{(1)}{\subset} K_0 \overset{(2)}{\subset} K_\varkappa$. L'inclusion (1) résulte directement des définitions; pour démontrer l'inclusion (2), soient $f \in K_0$ et $\varepsilon > 0$. A tout $x \in \varkappa(f)$, on peut faire correspondre un voisinage $V(x)$ de f dans K tel que la condition $g \in V(x)$ entraîne

$$W_\varepsilon(x) \cap \varkappa(g) \neq \emptyset;$$

$\varkappa(f) = \sigma(f)$ étant compact, on peut trouver un nombre fini de voisinages de ce type, soit : $V(x_1), V(x_2), \ldots, V(x_k)$. Si l'on pose $V = \bigcap_{1 \leq i \leq k} V(x_i)$, on a

$$g \in V \Rightarrow \varkappa(f) \subset W_{2\varepsilon}(\varkappa(g));$$

ceci montre, en vertu du lemme 1, que $f \in K_\varkappa$.

THÉORÈME 1. — *L'ensemble K_0 est résiduel dans* K.

Démonstration. — D'après le théorème de Kuratowski-Fort [4], les points de discontinuité d'une fonction semi-continue constituent un ensemble de première catégorie. Donc, le théorème résulte directement des lemmes 1 et 2.

COROLLAIRE. — *Si* E *est un espace de Banach, l'ensemble K_0 est dense dans* K.

3. COMPOSANTES STABLES [5]. — Soient $f \in K$ et C un composant de l'ensemble $\varkappa(f)$. On dit que C est *stable*, si à tout voisinage $W_\varepsilon(C)$ de C dans U on peut faire correspondre un voisinage $V(f)$ de f dans K, tel que la condition $g \in V(f)$ entraîne l'existence d'un point $x \in U$ tel que $x \in W_\varepsilon(C)$ et $g(x) = 0$.

Il est évident qu'on peut construire un exemple dans lequel l'ensemble $\sigma(f)$ est vide. On a cependant le théorème suivant :

THÉORÈME 2. — *Si $f \in K$, il existe un composant stable de $\varkappa(f)$.*

(*) Séance du 23 mars 1964.

(1) *Voir*, par exemple, A. GRANAS, *Rozprawy Matematyczne*, 30, Warszawa, 1962.

(2) *Voir* aussi M. K. FORT Jr., *Amer. J. Math.*, 1950, p. 315-322.

(3) $W_\varepsilon(A) = \{ x \mid \text{dist}(x, A) < \varepsilon \}$.

(4) *Voir* M. K. FORT Jr., *Publ. Math. Debrecen*, 1951, p. 100-102; pour le cas particulier, K. KURATOWSKI, *Fund. Math.*, 18, 1932, p. 148-159.

(5) *Voir* aussi S. KINOSHITA, *Osaka Math. J.*, 4, 1952, p. 19-22; F. BROWDER, *Summa Brasil. Math.*, 4, 1960, p. 183-190.

(3, *avenue Querbes, Montreal, P. Q.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur l'existence de mesures invariantes en théorie ergodique.* Note (*) de M. **Jacques Neveu**, présentée par M. Paul Lévy.

Le but de cette Note est de démontrer simplement le théorème suivant :

Théorème. — *Soit* T *un endomorphisme positif de l'espace* L^1 *construit sur un espace de probabilité* $(E, \mathcal{F}, \mu)$ *et dont le transposé vérifie* $T^* 1 = 1$ *dans* L^∞. *Soit* f_0 *un élément arbitraire de* L^1 *strictement positif sur presque tout l'espace* E *et soient* $\nu_n (n \geq 0)$ *les formes linéaires sur* L^∞ *que définissent les* $T^n f_0$. *Soit* ε *un réel* > 0. *Sous ces hypothèses, les conditions suivantes sont équivalentes et en particulier sont indépendantes du* f_0 *et du* ε *choisis :*

(1) *Il existe un élément* g *dans* L^1, *p. s. strictement positif et invariant par* T;

(2) *Pour tout* h *non nul dans* L^∞_+, *on a* $\liminf \nu_n(h) > 0$;

(2′) *Pour tout* h *non nul dans* L^∞_+, *on a*

$$\lim_{n \to \infty} \sup_{m \geq 0} \frac{1}{n} \sum_{0 \leq l < n} \nu_{m+l}(h) > 0;$$

(3) *Il n'existe aucun* h *non nul dans* L^∞_+ *et aucune suite infinie croissante* $(0 = n_0 < n_1 < \ldots)$ *dans* N *tels que*

$$\left\| \sum_i (T^*)^{n_i} h \right\|_\infty \leq (1 + \varepsilon) \| h \|_\infty;$$

(3′) *Il n'existe aucun* h *non nul dans* L^∞_+ *et aucune suite infinie croissante* $(0 = n_0 < n_1 < \ldots)$ *dans* N *tels que*

$$\sum_i (T^*)^{n_i} h < \infty \quad p. s.;$$

(4) *Pour toute suite infinie croissante* $(n_0 < n_1 < n_2 < \ldots)$ *dans* N, *on a*

$$\sum_i T^{n_i} f_0 = \infty \quad p. s.$$

De plus, les conditions (2) *à* (3′) *faibles obtenues en n'y considérant que des* h *indicateurs d'ensembles dans* $\mathcal{F}$, *sont encore équivalentes aux précédentes.*

Remarques. — 1° Dans le cas où l'endomorphisme T est induit par une transformation mesurable θ, c'est-à-dire où $T^* h = h \circ \theta$, la condition (3) faible exprime, si $\varepsilon < 1$, l'absence d'ensembles faiblement errants non négligeables. L'équivalence des conditions (1), (2) et (3) et la notion d'ensemble faiblement errant sont dus à Hajan et Kakutani ([2]). Dans le cas général, une partie importante du théorème précédent a été démontrée

par Y. Ito ([3]) en utilisant des méthodes qui nous semblent moins simples que les nôtres.

2° Parmi les supports d'éléments de L^1 invariants par T, il en existe un plus grand modulo μ qu'on appellera la partie fortement conservative C^* de E; elle est contenue dans la partie conservative C de E ([1]). La partie conservative est caractérisée par l'égalité

$$C = \left(\sum_n T^n f_0 = \infty\right),$$

de même la partie fortement conservative peut être caractérisée par

$$C^* = \bigcap \left(\sum T^{n_i} f_0 = \infty\right)$$

où l'intersection est prise modulo μ et porte sur toutes les suites infinies croissantes (n_i) dans N; ce résultat se déduit des raisonnements qui suivent.

Démonstration du théorème. — *a.* (1) $\Rightarrow$ (2). Pour tout $h \in L^\infty_+$, la condition $\liminf \nu_n(h) = 0$ implique que $\liminf_{n\to\infty} \langle T^n f, h\rangle = 0$ pour tout $f \in L^1_+$, car cela est évident si f/f_0 est borné et s'étend au cas général par passage à la limite; la condition citée est donc indépendante du $f_0 \in L^1_+$ strictement positif choisi pour la définir. L'implication (1) $\Rightarrow$ (2) résulte alors ce qu'on a $\nu_n(h) = \langle g, h\rangle$ si l'on prend $f_0 = g$.

b. (2) $\Rightarrow$ (1). L'idée suivante est due à L. Sucheston qui l'a appliquée lorsque T est induite par une transformation mesurable de E ([4]). Rappelons qu'on appelle limite de Banach une forme linéaire positive L définie sur l'espace de Banach $l^\infty(N)$, invariante par la translation de cet espace et normalisée par $L(1) = 1$; il est connu et immédiat que $L(\{x_n\}) \geq \liminf_{n\to\infty} x_n$ pour toute suite $\{x_n\} \in l^\infty(N)$. Les limites de Banach sont aussi les formes linéaires de norme 1 sur $l^\infty(N)$ qui vérifient $L(1) = 1$ et $L(\{x_{n+1} - x_n\}) = 0$ pour toute suite $\{x_n\} \in l^\infty(N)$; le théorème de Hahn-Banach qui permet de montrer l'existence de telles formes linéaires montre en même temps que

$$\max_L L(\{y_n\}) = \inf[\,\|\{y_n + c + (x_{n+1} - x_n)\}\|_\infty - c\,],$$

où c parcourt R et $\{x_n\}$ parcourt $l^\infty(N)$; un calcul facile permet de transformer ce second membre et d'obtenir ainsi l'égalité

$$\max_L L(\{y_n\}) = \lim_{n\to\infty} \sup_{m\geq 0} \frac{1}{n} \sum_{0\leq l<n} y_{m+l}$$

qui a été obtenue par Sucheston par d'autres méthodes.

Si L est une limite de Banach, la formule $\lambda(h) = L(\{\nu_n(h),\ n\geq 0\})$ définit une forme linéaire positive λ sur L^∞ qui est invariante par T^* puisqu'on a $\{\nu_n(T^*h)\} = \{\nu_{n+1}(h)\}$. La composante g de λ dans l'espace L^1 qui est une bande dans l'espace complètement réticulé des formes linéaires bornées sur L^∞ ([1]), est un élément de L^1_+ invariant par T; en effet, comme $Tg \in L^1$

et comme $Tg \leqq T^{**}\lambda = \lambda$, on a $Tg \leqq g$ par définition de g, ce qui entraîne que $Tg = g$ puisque $T^* 1 = 1$. Montrons ensuite que g est strictement positive dès que $\lambda(h) > 0$ pour tout h non nul de L^∞_+; comme $\lambda(h) \geqq \liminf_n \nu_n(h)$, l'implication $(2) \Rightarrow (1)$ sera alors démontrée.

Si $G = (g = 0)$, on a

$$\inf_{0 \leqq h \leqq 1_G} [\lambda(h) + \mu(1_G - h)] = \inf_{0 \leqq h \leqq 1_G} [(\lambda - g)(h) + \mu(1_G - h)] = 0$$

puisque μ et $\lambda - g$ sont étrangères dans le dual de L^∞ par définition de g. Pour un $\delta > 0$ choisissons alors des h_n vérifiant

$$0 \leqq h_n \leqq 1_G \quad \text{et} \quad \lambda(h_n) + \mu(1_G - h_n) \leqq \delta 2^{-n} \quad (n \geqq 1);$$

l'élément $h = \inf_n h_n$ de L^∞_+ vérifiera alors

$$0 \leqq h \leqq 1_G, \quad \lambda(h) = 0 \quad \text{et} \quad \mu(1_G - h) \leqq \delta.$$

L'hypothèse permet de déduire de $\lambda(h) = 0$ que $h = 0$, donc que $\mu(G) \leqq \delta$ et finalement puisque δ est arbitraire, que G est négligeable.

c. $(2) \Rightarrow (2') \Rightarrow (3)$. La première implication est évidente. Tout h de L^∞_+ tel que $\sum_i (T^*)^{n_i} h \leqq a$ pour une suite infinie (n_i) dans N et un a fini, annule toute forme linéaire positive invariante par T^*, définie sur L^∞; on a, en effet,

$$\lambda(h) = \frac{1}{j} \lambda \left[\sum_{i<j} (T^*)^{n_i} h \right] \leqq \frac{1}{j} \lambda(a) \to 0 \quad (j \to \infty).$$

Pour un tel h, on a donc d'après l'alinéa b,

$$\lim_{n \to \infty} \sup_{m \geqq 0} \frac{1}{n} \sum_{0 \leqq l < n} \nu_{m+l}(h) = \sup_L L(\{\nu_n(h)\}) = 0,$$

ce qui suffit à démontrer que $(2')$ implique (3).

d. La démonstration du lemme suivant utilise une généralisation d'une construction donnée par Hajan et Kakutani.

LEMME. — *Pour tout* $h \in L^\infty_+$ *de norme* $\|h\|_\infty = 1$ *et tel que* $\liminf_{n \to \infty} \nu_n(h) = 0$, *pour tout* $\delta > 0$, *il existe au moins un* h_δ *dans* L^∞ *et une suite infinie croissante* $\{0 = n_0 < n_1 < \ldots\}$ *dans* N *tels que*

$$0 \leqq h_\delta \leqq h, \quad \mu(h - h_\delta) \leqq \delta, \quad \sum_i (T^*)^{n_i} h_\delta \leqq 1 \quad p.\ s.$$

Semblablement pour tout $A \in \mathcal{F}$ *tel que* $\liminf_{n \to \infty} \nu_n(1_A) = 0$ *et tout* $\varepsilon > 0$, *il existe au moins un sous-ensemble mesurable* A_ε *de* A *et une suite infinie croissante* $(0 = n_0 < n_1 < \ldots)$ *dans* N *tels que* $\mu(A - A_\varepsilon) \leqq \varepsilon$ *et que*

$$\sum_i (T^*)^{n_i} 1_{A_\varepsilon} \leqq 1 + \varepsilon \quad p.\ s.$$

Pour démontrer ce lemme, remarquons d'abord que pour toute suite infinie croissante ($0 = n_0 < n_1 < \ldots$) dans N, la formule

$$h' = \left(h - \sum \sum_{0 \leqq i \leqq j} (T^*)^{n_{j+1} - n_i} h\right)^+$$

définit un élément de L_+^∞ majoré par h qui vérifie

$$h' + (T^*)^{n_{i+1} - n_i} h' + \ldots + (T^*)^{n_j - n_i} h' \leqq 1 \qquad (0 \leqq i \leqq j)$$

ainsi qu'on l'établit facilement en raisonnant par récurrence sur $j - i$; pour $i = 0$ et $j \to \infty$, on obtient donc que

$$\sum_k T^{*n_k} h' \leqq 1.$$

D'autre part, on a

$$\mu(h - h') \leqq \sum_{j \geqq 0} \mu \left[\sum_{0 \leqq i \leqq j} (T^*)^{n_{j+1} - n_i} h \right]$$
$$= \sum_{j \geqq 0} < T^{n_{j+1} - n_j}(1 + T^{n_j - n_{j-1}} 1 + \ldots + T^{n_j - n_i} 1), \quad h >;$$

l'hypothèse du lemme qui peut s'écrire :

$$\liminf_{n \to \infty} \langle T^n f, h \rangle = 0 \quad \text{pour tout } f \in L_+^1$$

d'après la remarque de l'alinéa *a* montre alors que les n_j peuvent être choisis par récurrence à partir de $n_0 = 0$ de manière à ce que les termes du dernier membre ci-dessus soient majorés par $\delta 2^{-(j+1)}$ et à ce qu'on ait donc $\mu(h - h') \leqq \delta$. La première partie du lemme est ainsi démontrée. Pour en déduire la seconde partie, posons

$$h = 1_A, \qquad \delta = \frac{\varepsilon^2}{1 + \varepsilon} \qquad \text{et} \qquad A_\varepsilon = \left\{ h_\delta \geqq \frac{1}{1 + \varepsilon} \right\};$$

les inégalités concernant A_ε sont alors de simples conséquences de celles vérifiées par h_δ et de $1_{A_\varepsilon} \leqq (1 + \varepsilon) h_\delta$, $1_{A - A_\varepsilon} \leqq (1 + 1/\varepsilon)(h - h_\delta)$.

Le lemme précédent entraîne immédiatement que $(3) \Rightarrow (2)$ que ces conditions soient prises sous leurs formes initiales fortes ou sous leurs formes faibles; comme les formes fortes et faibles de (2), d'une part, et de (2′), d'autre part, sont manifestement équivalentes, on a ainsi montré que les six conditions (2), (2′), (3) fortes ou faibles sont équivalentes.

e. Enfin l'équivalence de (2), (3′) et (4) est facile à établir.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) N. Bourbaki, Livre VI : *Intégration*; chapitre 2, *Espaces de Riesz*, Hermann, Paris, 1952.

(2) A. B. Hajan et S. Kakutani, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 110, 1964, p. 136-151.

(3) Y. Ito, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 110, 1964, p. 152-184.

(4) L. Sucheston, Communication au Congrès de Statistique de Berne, 1964.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Une méthode intégrale de la couche limite laminaire à trois dimensions.* Note (*) de M. **Ts'en Li Fang**, transmise par M. Léopold Escande.

1. Dans une Note précédente ([1]), nous avons donné, dans le cadre du principe de prévalence, la solution générale de l'écoulement transversal quand l'écoulement longitudinal est du type semblable. Nous présentons ici une méthode intégrale de calcul dans le cas d'un gradient de pression et d'une distribution de température à la paroi arbitraires.

2. Soit

$$\frac{\partial f}{\partial \eta} = \mathrm{F}_s\left(\frac{\eta}{\delta}, \beta_s, g_p\right), \qquad \frac{g - g_p}{1 - g_p} = \mathrm{G}_s\left(\frac{\eta}{\delta}, \beta_s, g_p\right) \tag{1}$$

la représentation des profils de vitesse longitudinale et d'enthalpie totale à deux paramètres libres : δ, paramètre d'épaisseur; β_s, paramètre de forme. $\mathrm{F}_s(\eta, \beta_s, g_p) = \mathrm{F}_s$ et $\mathrm{G}_s(\eta, \beta_s, g_p)$ sont les profils de la couche limite du type semblable correspondant à $\beta = \beta_s$ et g_p constants. On peut déterminer δ et β_s par l'équation intégrale de quantité de mouvement longitudinale et la condition de Prandtl à la paroi.

3. Pour l'écoulement transversal, on tient compte dans une large part de la variation du gradient de pression transversal en développant $\overline{\mathrm{K}}_2$ et t sous la forme de séries de puissances positives de ξ,

$$\overline{\mathrm{K}}_2 = \frac{1}{e_2 u_e} \sum_{\varepsilon} \mathrm{A}_\varepsilon \xi^{\frac{\varepsilon}{2}}, \tag{2}$$

$$t = \frac{1}{e_2 u_e} \sum_{\varepsilon} \mathrm{A}_\varepsilon \xi^{\frac{\varepsilon}{2}} \bar{t}_\varepsilon(\xi, \eta). \tag{3}$$

En remplaçant (2) et (3) dans l'équation de quantité de mouvement transversale et en annulant les coefficients de la série de puissances de ξ résultante, on obtient l'équation que doit vérifier chaque $\bar{t}_\varepsilon(\xi, \eta)$,

$$\frac{\partial^2 \bar{t}}{\partial \eta^2} + f\frac{\partial \bar{t}}{\partial \eta} - \varepsilon \frac{\partial f}{\partial \eta}\bar{t} + \left[g - \left(\frac{\partial f}{\partial \eta}\right)^2\right] = 2\xi\left(\frac{\partial f}{\partial \eta}\frac{\partial \bar{t}}{\partial \xi} - \frac{\partial f}{\partial \xi}\frac{\partial \bar{t}}{\partial \eta}\right). \tag{4}$$

Soit

$$\bar{t} = \delta^2 \bar{t}_s\left(\frac{\eta}{\delta}, \beta_s, g_p, \varepsilon_s\right) \tag{5}$$

la représentation du profil $\bar{t}$ à un paramètre libre ε_s, $\bar{t}_s(\eta, \beta_s, g_p, \varepsilon) = \bar{t}_s$ étant la solution de (4) à $\beta = \beta_s$ et g_p constants que nous avons donnée en ([1]). Cette représentation vérifie toutes les conditions à la frontière extérieure et aussi l'équation (4) écrite à la paroi

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{t}}{\partial \eta^2}\right)_p + g_p = 0,$$

elle a l'avantage d'être déduite des solutions exactes. Connaissant δ et β_s par le calcul de la couche limite longitudinale, on peut donc déterminer le paramètre libre ε_s par l'équation (4) intégrée de $\eta = 0$ à $\eta = \infty$,

$$\left(\frac{\partial \bar{t}}{\partial \eta}\right)_p = (1+\varepsilon)\,\bar{\theta}_t + 2\xi\frac{d\bar{\theta}_t}{d\xi} + (\theta + \Delta^*), \tag{6}$$

où

$$\bar{\theta}_t = -\int_0^\infty \bar{t}\,\frac{\partial f}{\partial \eta}\,d\eta, \qquad \theta = \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial \eta}\left(1 - \frac{\partial f}{\partial \eta}\right)d\eta, \qquad \Delta^* = \int_0^\infty \left(g - \frac{\partial f}{\partial \eta}\right)d\eta.$$

Après substitution de (5), l'équation (6) peut s'intégrer approximativement d'une manière simple si l'on remarque que les relations entre

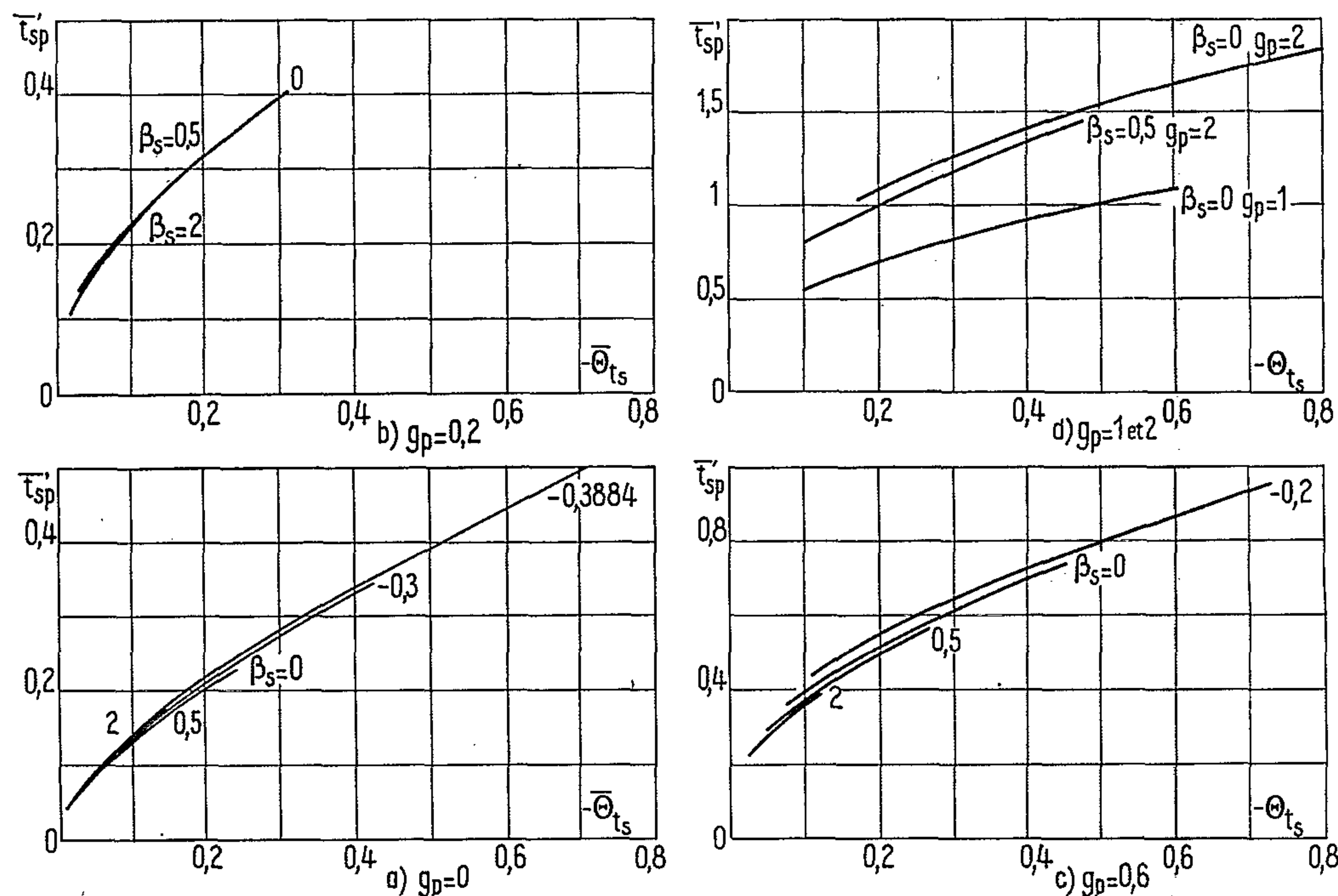


Fig. 1. — Relations entre les paramètres $\bar{t}_{sp}$ et $\bar{\theta}_{ts}$.

$\bar{t}'_{sp} = (dt_s/d\eta)_p$ et $\bar{\theta}_{ts} = -\int_0^\infty \bar{t}_s \mathrm{F}_s\,d\eta$ montrées (*fig.* 1) sont sensiblement linéaires et indépendantes de β_s. On a donc

$$\bar{t}'_{sp} = \mathrm{D} - \mathrm{E}\,\bar{\theta}_{ts}.$$

Les coefficients de corrélation D et E sont représentés sur la figure 2. A l'aide de cette relation, l'équation (6) s'intègre en

$$\bar{\theta}_t = -\exp\left\{-\int^\xi \left(1 + \varepsilon + \frac{\mathrm{E}}{\delta^2}\right)\frac{d\xi}{2\xi}\right\}\int_0^\xi (\theta + \Delta^* - \delta\mathrm{D})\exp\left\{\int^\xi \left(1 + \varepsilon + \frac{\mathrm{E}}{\delta^2}\right)\frac{d\xi}{2\xi}\right\}\frac{d\xi}{2\xi}.$$

On peut encore simplifier cette expression en remarquant que E est peu différent de l'unité et que δ^2 aussi reste voisin de l'unité pour une couche limite à variation lente de gradient de pression longitudinal.

En faisant cette approximation et en recombinant les termes des séries (2) et (3) on obtient l'équation

$$\theta_t = -\int_0^\infty t \frac{\partial f}{\partial \eta} d\eta = -\frac{1}{2\xi}\int_0^\xi (\theta + \Delta^* - \delta D)\,\overline{K}_2\, d\xi$$

qui exprime le développement de l'épaisseur de perte de quantité de mouvement transversale le long d'une ligne de courant extérieure. La tension de frottement transversale est alors

$$\left(\mu \frac{\partial w}{\partial y}\right)_{y=0} \frac{(\mu\rho)_* u_e^2 e_2}{\sqrt{2\xi}}\left(\delta D\overline{K}_2 - \frac{E}{\delta^2}\theta_t\right).$$

Le premier terme est directement proportionnel au gradient de pression transversal local; le second tient compte de l'histoire de la couche limite.

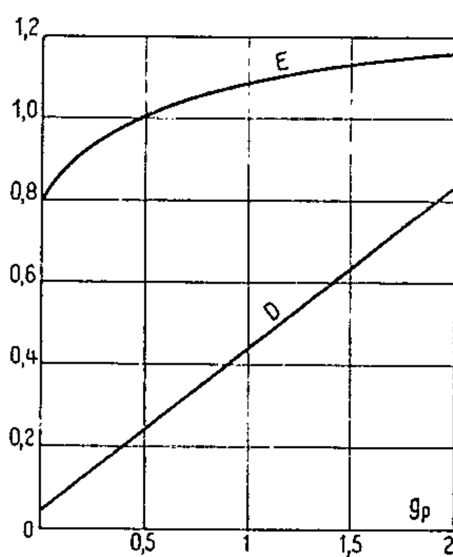


Fig. 2. — Coefficients de corrélation.

4. Le calcul de l'écoulement longitudinal exposé au paragraphe 1 conduit à une tension de frottement longitudinale équivalente à celle donnée par la méthode de Cohen et Reshotko ([2]). Pour le calcul du transfert de chaleur, nous considérons, dans la représentation des profils (1), δ comme une nouvelle variable libre permettant ainsi de satisfaire aussi à l'équation intégrale de l'énergie.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

([1]) Ts'en Li Fang, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3430.

([2]) Cohen et Reshotko, *N. A. C. A.*, Rept 1294, 1956.

(*Centre d'Études aérodynamiques et thermiques, route de l'aérodrome, Poitiers, Vienne.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude du clapotis plan non linéaire au voisinage de la résonance : loi de la variation de la période en fonction de l'amplitude.* Note (*) de M. **Clovis Marcou**, présentée par M. Henri Villat.

Dans une Note précédente [1] dont nous reprenons les notations, nous avions donné les courbes expérimentales de résonance $2a/\lambda = f(T_0, \varepsilon)$ dans le cas des oscillations excitées par un batteur fonctionnant en translation, d'une masse fluide contenue dans une cuve parallélépipédique, avec prise en compte des phénomènes de gravité non linéaires. Le régime ainsi obtenu est assez voisin d'un clapotis pur; la présence de la paroi mobile ne permet pas, en effet, de satisfaire rigoureusement aux conditions aux limites théoriques (le clapotis pur est une oscillation entre deux parois verticales fixes). On trouvera dans [[2] à [6]], les premières solutions du problème du clapotis pur. La solution la plus complète est donnée dans [7], et explicitée dans [8].

La correction de cambrure à la formule d'Airy a été donnée dans [3] à partir de la solution explicitée au troisième ordre inclusivement. Elle se présente sous la forme suivante :

$$\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} = \frac{-\gamma^2\pi^2}{8\theta_0}\left(\frac{-9\theta_0^6 + 12\theta_0^4 + 3\theta_0^2 + 2}{\theta_0 + \mu_0 h(8\theta_0^2 - 1)}\right), \tag{1}$$

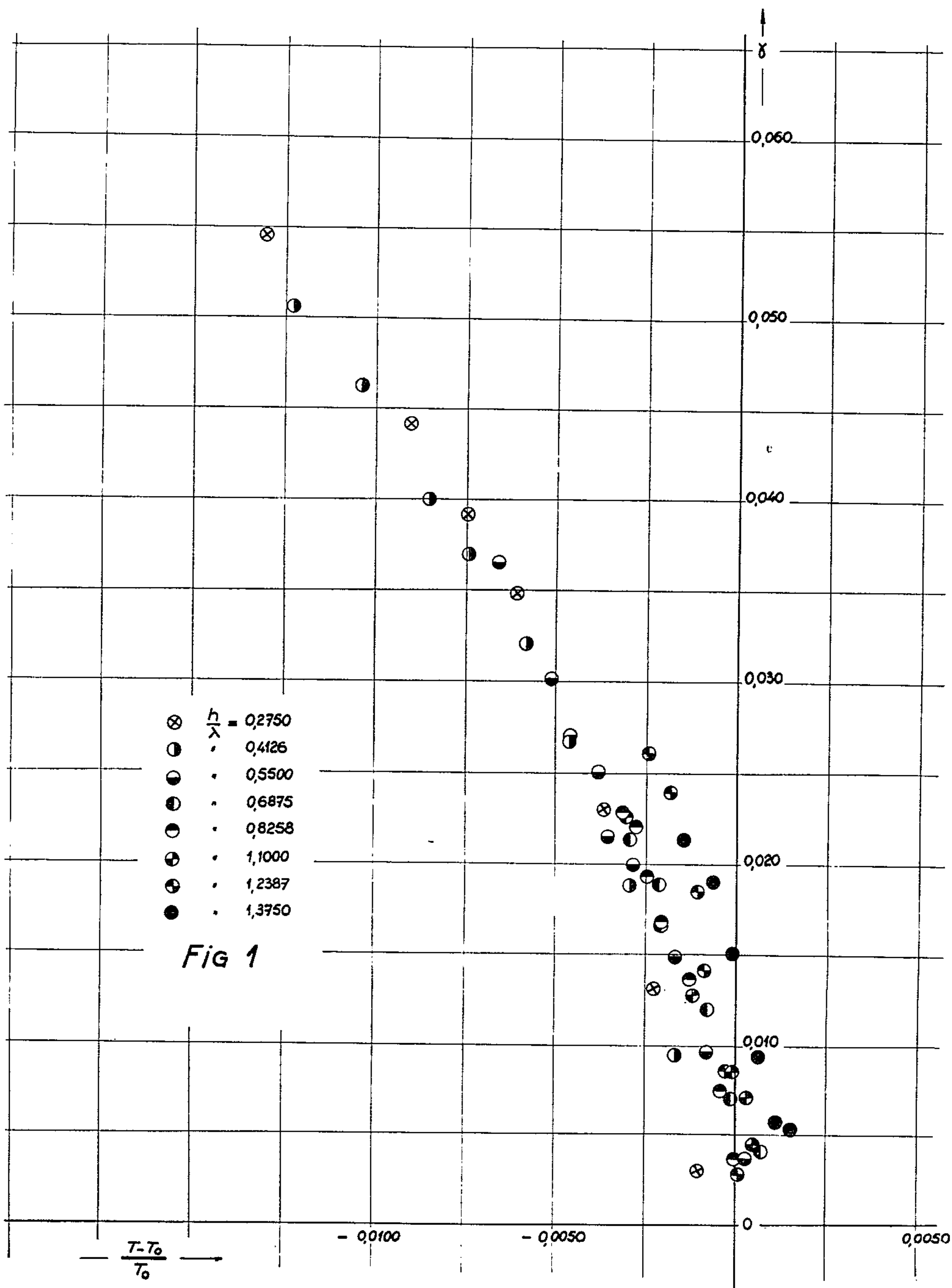
avec

$$\gamma = \frac{2A}{\lambda} \quad \text{et} \quad A = \frac{1}{4} \ \text{amplitude du fondamental};$$

$$\theta_0 = \coth\frac{2\pi h}{\lambda_0} \quad \text{et} \quad \mu_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}.$$

Il nous a paru intéressant dans le cadre des études expérimentales entreprises sur le clapotis à notre Laboratoire, de contrôler la validité de la formule précédente en opérant dans une gamme de paramètres très large.

Nous avons utilisé 13 valeurs de la profondeur relative telles que : $0{,}1300 \leq h/\lambda \leq 1{,}3750$. Pour chaque valeur de ce paramètre, nous avons déterminé un réseau paramétrique de résonance $4a = f(T_0, \varepsilon)$ analogue à ceux donnés dans [1]. Nous en avons déduit le régime de résonance et, pour chaque mouvement correspondant, la période et les oscillations de la surface libre, en un ventre du clapotis approché obtenu, étaient déterminées avec soin.



Les résultats de nos mesures concernant les grandes et moyennes profondeurs relatives sont indiquées dans les figures 1 et 2. La figure 1 donne les diagrammes

$$\gamma = \frac{2A}{\lambda} = f\left(\frac{T - T_0}{T_0}, \frac{h}{\lambda}\right)$$

paramétrés en h/λ. La figure 2 présente les résultats précédents sous forme du réseau

$$\gamma = \frac{2\mathrm{A}}{\lambda} = f\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0}, \frac{h}{\lambda}\right)$$

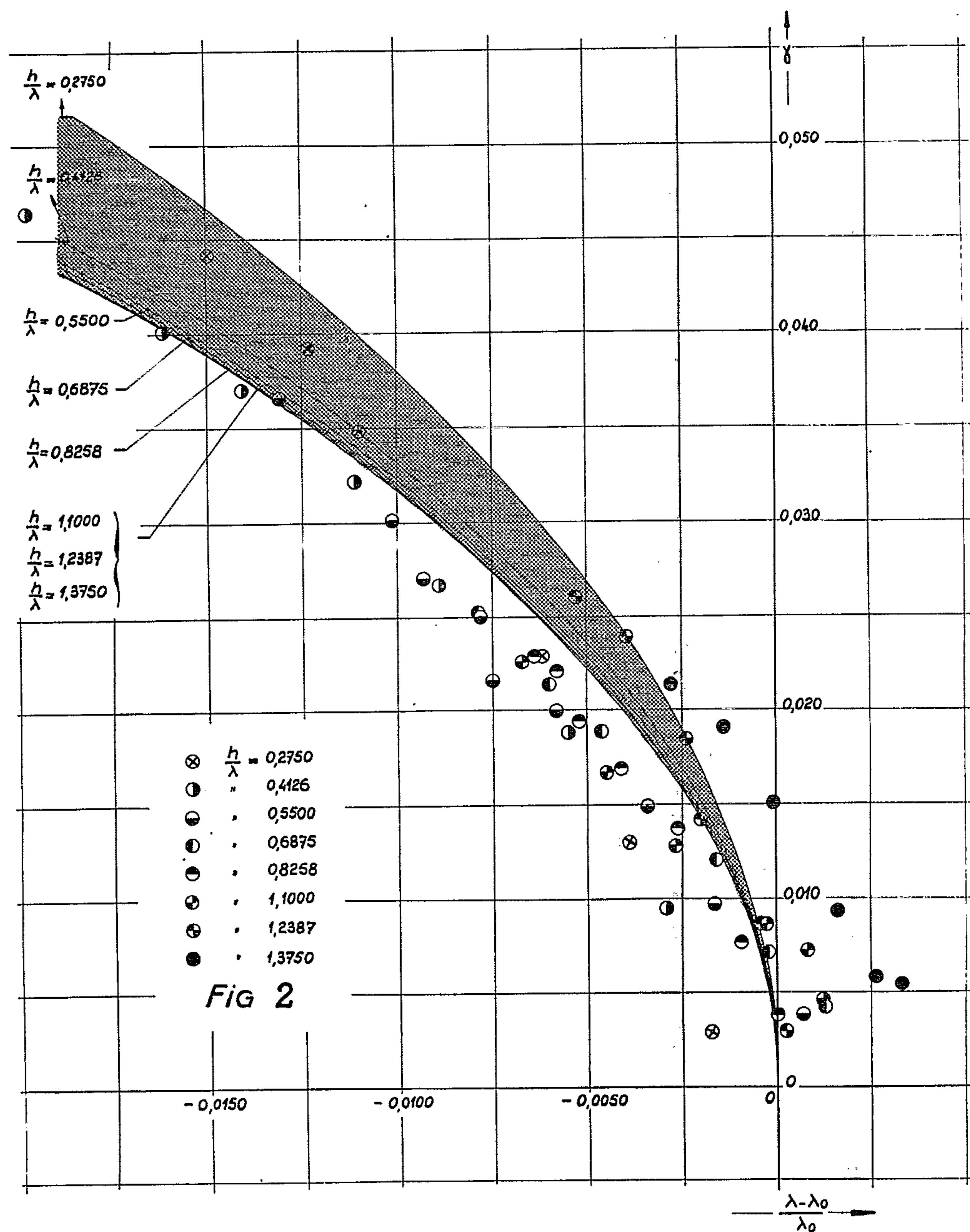


FIG 2

paramétré en h/λ. Les courbes de la zone ombrée sont tirées de (3) et permettent la confrontation avec la théorie qui semble assez bien vérifiée qualitativement et quantitativement aux fortes cambrures. Aux faibles cambrures, il subsiste un écart que la prise en compte des effets de viscosité, de capillarité et d'interface permettra peut-être de réduire.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) C. MARCOU, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2067.

(2) W. PENNY et A. T. PRICE, *Phil. Trans. Roy. Soc London*, A, 214, 1952, p. 254-284.

(3) G. CHABERT D HIÈRES, *La Houille Blanche*, n° 2, mars-avril, 1960.

(4) R. MICHE, *Annales des Ponts et Chaussées*, 114, 1944, p. 25-61.

(5) J. I. SEKERZ-ZENKOVIC, *Isvestia de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S.*, Série Géographie géophysique, 15, 1951, p. 57-73.

(6) G. CHABERT D'HIÈRES, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1803.

(7) R. GOUYON, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2991.

(8) G. CHABERT D'HIÈRES, J. KRAVTCHENKO et R. GOUYON, *J. Math. pures et appl.*, 43, fasc. 1, 1964.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides,*
46, *avenue Félix Viallet, Grenoble, Isère.*)

MAGNÉTODYNAMIQUE DES FLUIDES. — *Structure des ondes de détonation et de combustion en magnétodynamique des fluides.* Note (*) de M. **Soubbaramayer**, présentée par M. Henri Villat.

Le champ magnétique étant oblique à l'écoulement, on montre qu'il existe au plus 16 types de détonations et combustions pour lesquels on étudie l'existence d'une solution de structure.

Équations du problème. — L'écoulement est supposé [1] unidimensionnel et stationnaire; la vitesse $\vec{V}$, le champ électrique $\vec{E}$ et le champ magnétique $\vec{B}$ ont respectivement pour composantes suivant les axes OX, OY, OZ : $\vec{V}(u, 0, w)$ $\vec{E}(0, E, 0)$ et $\vec{B}(B_0, 0, B)$. Les grandeurs thermodynamiques p, ρ et T obéissent à la loi d'état $p = R\rho T$. Le gaz a une conductivité électrique σ. Le courant électrique $\vec{J}$ vérifie la loi d'Ohm simplifiée

$$\vec{J} = \sigma(\vec{E} + \vec{V} \times \vec{B}).$$

Les équations du problème sont :

$$(1)\quad \begin{cases} \rho u = M, \\ \rho u^2 + p + \dfrac{B^2}{2\mu} = P, \\ \rho u w - \dfrac{B_0 B}{\mu} = 0, \\ \rho u\left[e + \dfrac{p}{\rho} + \dfrac{1}{2}(u^2 + w^2)\right] + \dfrac{EB}{\mu} = C, \\ (\sigma\mu)^{-1}\dfrac{dB}{dX} = uB - E - wB_0. \end{cases}$$

Dans le système (1), M, P, C sont des constantes d'intégration, μ la perméabilité magnétique, e l'énergie interne spécifique [2] donnée par

$$(2)\quad \begin{cases} e = (1 - \varepsilon)e_1 + \varepsilon e_2; \\ e_1 = \left(\dfrac{1}{\gamma_1 - 1}\right)\left(\dfrac{p}{\rho}\right), \qquad e_2 = \left(\dfrac{1}{\gamma_2 - 1}\right)\left(\dfrac{p}{\rho}\right) - e_0; \\ \dfrac{D\varepsilon}{Dt} = (1 - \varepsilon)K(T), \qquad \text{avec}\quad K(T) = \begin{cases} 0 & \text{pour } T < T^*, \\ K_2(T) & \text{pour } T \geqq T^*, \end{cases} \end{cases}$$

où T^* est la température d'ignition et $K_2(T)$ une fonction strictement positive de la température locale T. Pour la commodité des calculs, nous supposerons $\gamma_1 = \gamma_2 = 5/3$ et nous adopterons pour la suite les variables adimensionnelles indiquées dans [1]. Les systèmes (1) et (2) se réduisent à

$$(3)\quad \begin{cases} \sigma^{-1}\dfrac{dB}{dX} = (u - 2B_0^2)B - E, \\ \dfrac{d\varepsilon}{dX} = \dfrac{1 - \varepsilon}{u}K(T), \end{cases}$$

où u est liée aux variables B, ε par

$$(4) \qquad 4u^2 - 5u(1 - B^2) + C + \varepsilon e_0 - 4EB - 4B_0^2 B^2 = 0$$

et où la température réduite T est donnée par $T = u(1 - u - B^2)$.

Classification des solutions. — Dans l'espace (u, B, ε) les extrémités des solutions sont données par les intersections de la surface Γ_u d'équation (4) avec le cylindre d'équation (Γ_B), $(u - 2B_0^2)B - E = 0$, le plan $\varepsilon = 0$ pour les extrémités amont et le plan $\varepsilon = 1$ pour les extrémités aval. On peut établir le :

THÉORÈME 1. — *Pour des valeurs données des constantes de l'écoulement, il y a au plus quatre points amont* (S_1, S_2, S_3, S_4) *et quatre points aval* (S'_1, S'_2, S'_3, S'_4). *Les vitesses en ces quatre points satisfont aux inégalités*

$$u(S_1) \geqq A(S_1); \qquad \alpha_n(S_2) \leqq u(S_2) \leqq A(S_2);$$
$$a(S_3) \leqq u(S_3) \leqq \alpha_n(S_3); \qquad u(S_4) \leqq a(S_4)$$

(des inégalités analogues sont valables pour S'_1, S'_2, S'_3, S'_4), *où a et A sont respectivement les vitesses locales lente et rapide magnétosoniques et α_n la vitesse d'Alfven formée avec B_0. Il y a donc au plus 16 types de solutions possibles donnés par le tableau suivant :*

$S_1S'_2$	Détonation forte rapide	$S_3S'_4$	Détonation forte lente
$S_1S'_1$	Détonation faible rapide	$S_3S'_3$	Détonation faible lente
$S_2S'_1$	Déflagration forte rapide	$S_4S'_3$	Déflagration forte lente
$S_2S'_2$	Déflagration faible rapide	$S_4S'_4$	Déflagration faible lente

Huit types de solutions intermédiaires :

($S_1S'_3$) ($S_1S'_4$) ($S_2S'_3$) ($S_2S'_4$) ($S_3S'_1$) ($S_3S'_2$) ($S_4S'_1$) ($S_4S'_2$)

Le cas particulier où les intersections de Γ_u et de Γ_B avec le plan $\varepsilon = 1$ sont tangentes entre elles donne lieu à deux détonations et à deux déflagrations (rapide et lente) dites de Jouguet.

Étude des solutions au voisinage des extrémités. — Cette étude se fait par la méthode classique de linéarisation [3] et montre qu'en amont on a une valeur propre λ telle que

$$\lambda(S_1) > 0; \qquad \lambda(S_2) \begin{cases} < 0 & \text{si } u(S_2) > C(S_2) \\ > 0 & \text{si } u(S_2) < C(S_2) \end{cases};$$
$$\lambda(S_3) \begin{cases} < 0 & \text{si } u(S_3) > C(S_3) \\ > 0 & \text{si } u(S_3) < C(S_3) \end{cases}; \qquad \lambda(S_4) < 0$$

(où $C^2 = \gamma p/\rho$) et qu'en aval on a deux valeurs propres λ_1 et λ_2 dont l'une, λ_2, est toujours négative et l'autre, λ_1, telle que

$$\lambda_1(S'_1) > 0; \qquad \lambda_1(S'_2) \begin{cases} < 0 & \text{si } u(S'_2) > C(S'_2) \\ > 0 & \text{si } u(S'_2) < C(S'_2) \end{cases};$$
$$\lambda_1(S'_3) \begin{cases} < 0 & \text{si } u(S'_3) > C(S'_3) \\ > 0 & \text{si } u(S'_3) < C(S'_3) \end{cases}; \qquad \lambda_1(S'_4) < 0.$$

Détonation forte rapide. — Considérons S'_2 sur le feuillet supersonique de Γ_u. L'existence de la solution peut se démontrer en démarrant la construction à partir de S_1, X étant orientée de $-\infty$ à $+\infty$. Au départ on a $T < T^*$, la courbe intégrale reste dans le plan $\varepsilon = 0$ et se confond avec l'arc $S_1 a$ de l'intersection de Γ_u avec $\varepsilon = 0$ (a est le point de cette courbe où l'on a $T = T^*$). Quand le point a est atteint, la courbe intégrale quitte le plan $\varepsilon = 0$ mais reste dans un domaine (D) défini par la portion de la surface Γ_u délimitée par ses intersections avec les quatre plans $\varepsilon = 0$, $\varepsilon = 1$, $B = B(S_2)$ et $B = B(a)$. Comme à l'intérieur de (D) il n'y a pas en général d'autre point singulier que S'_2, la courbe intégrale se termine en S'_2 pour $X = +\infty$.

Si le point S'_2 est sur le feuillet subsonique de Γ_u, la solution existe toujours mais comporte une discontinuité interne (sous-choc). Nous pouvons donc énoncer le :

Théorème 2. — *La détonation forte rapide existe dans le cas général.*

Une limite intéressante de ces solutions est obtenue quand $\sigma^{-1} \to 0$, la vitesse de réaction K(T) restant finie. On peut alors montrer le :

Théorème 3. — *Quand les coefficients de dissipation tendent vers zéro, la vitesse de réaction chimique restant finie, la détonation forte rapide tend vers une onde de choc magnétodynamique rapide suivie d'une zone de combustion.*

Déflagration forte rapide. — Montrons que cette solution est impossible. Le tableau des valeurs propres montre en effet qu'une courbe intégrale ne peut démarrer de S_2 pour $X = -\infty$ si S_2 est sur le feuillet supersonique de Γ_u. Si S_2 est sur feuillet subsonique de Γ_u, S'_1 étant obligatoirement sur le feuillet supersonique, la solution comporterait nécessairement un sous-choc, ce qui est physiquement impossible car ce sous-choc correspondrait à un choc de dynamique des gaz avec un état amont subsonique. On peut donc énoncer le :

Théorème 4. — *La déflagration forte rapide est impossible.*

Déflagration faible rapide. — Cette solution ne peut pas démarrer de S_2 si S_2 est sur le feuillet supersonique de Γ_u. Si S_2 et S'_2 sont sur le feuillet subsonique de Γ_u la courbe intégrale peut démarrer de S_2 pour $X = -\infty$ mais n'a qu'une direction de tangente convenable pour arriver en S'_2. En général, elle ne passe donc pas par S'_2, sauf pour une valeur bien déterminée de (σ^{-1}/K^{-1}) (les constantes E, C, B_0, e_0 étant fixées). Plus généralement, on peut énoncer le :

Théorème 5. — *La déflagration faible rapide n'existe pas en général sauf si, l'état amont étant subsonique, une certaine relation est vérifiée entre les dissipations, la vitesse de la réaction chimique, les constantes de l'écoulement, l'énergie dégagée et la température d'ignition.*

Détonation faible rapide. — Le raisonnement établissant l'existence de la détonation forte tombe en défaut si S'_1 est à l'intérieur du domaine (D), c'est-à-dire si $T(S_1) < T^* < T(S'_1)$. Dans ce cas, pour une valeur bien

déterminée de (σ^{-1}/K^{-1}) (les constantes E; C, B_0, e_0 étant fixées) la courbe intégrale peut aboutir en S'_1. On peut énoncer pour ce type de solution un théorème analogue au précédent.

Les résultats précédents peuvent être généralisés au cas des quatre solutions lentes. Quant aux solutions du type intermédiaire qui comportent la traversée du plan asymptotique $u = 2B_0^2$, on peut étendre le raisonnement de Germain (3) et montrer qu'on peut trouver des valeurs convenables des coefficients de dissipation rendant le champ magnétique non borné.

Les résultats de cette Note peuvent être comparés à ceux de Barmin (4) et de Helliwell (5).

(*) Séance du 4 janvier 1965.
(1) SOUBBARAMAYER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 436.
(2) K. O. FRIEDRICHS, *Navord*, Report 79-46, 1946.
(3) P. GERMAIN, *O.N.E.R.A.*, 97, 1959.
(4) A. A. BARMIN, *P. M. M.*, 26, n° 5, 1962, p. 801.
(5) J. B. HELLIWELL, *J. Fluid. Mech.*, 14, 1962, p. 405 et 16, 1963, p. 243.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay, Seine-et-Oise.*)

HYDRAULIQUE. — *La résistance de fond des écoulements naturels étudiée en fonction d'un nouveau paramètre f appelé paramètre de friction.* Note (*) de M. **Fuat Şentürk**, transmise par M. Léopold Escande.

Le paramètre appelé « paramètre de friction » tient compte des caractéristiques intrinsèques du matériau et de l'écoulement en même temps, soit en effet

$$f=\frac{\tau_0}{\varpi' D_m}\frac{1}{S^2_{R_W}},$$

avec τ_0, tension tangentielle; ϖ', le poids spécifique du matériau sous l'eau; D_m, le diamètre moyen et S_{R_W}, le nombre de Reynolds relatif à la vitesse de chute.

Il peut, d'autre part, s'écrire sous la forme

$$f'=\frac{R'}{D_m}\frac{\varpi}{\varpi' S^2_{R_W}}j$$

dans le cas où il s'applique à une résistance relative en sable et

$$f''=\frac{R''}{D_m}\frac{\varpi}{\varpi' S^2_{R_W}}j$$

s'il s'applique à une résistance relative aux configurations de fond. On sait que R/D représente la rugosité relative, (ϖ/ϖ') $(1/S^2_{R_W})$ est un nouveau paramètre que nous appellerons le paramètre d'espacement et j la pente hydraulique. Il est intéressant de suivre l'influence de ces trois facteurs sur l'écoulement ainsi d'ailleurs que l'influence du poids spécifique du matériau en mouvement.

Soit le plan U/U'_*, f' (*fig.* 1). Si l'on y représente les résultats obtenus par différents chercheurs sur des écoulements à fond mobile on verra que les points représentatifs s'aligneront le long des droites. Les ordonnées à l'origine de ces droites suivent une loi qui se présente sous la forme

$$\left(\frac{U}{U'_*}\right)_0=f\left(\frac{\varpi'}{\varpi}\frac{D_{35}}{D_{65}}\frac{1}{S^2_{R_W}}j\right).$$

Celle-ci est donnée par la figure 3. Ainsi les droites représentant le mouvement sont complètement déterminées puisqu'elles sont parallèles à une direction donnée et que leurs ordonnées à l'origine sont définies par la figure 3. Ainsi les propriétés des droites représentatives peuvent être énumérées comme il suit suivant les propriétés du paramètre (ϖ'/ϖ) (D_{35}/D_{65}) $(j/S^2_{R_W})$; elles sont d'ailleurs justifiés par la figure 3.

1. Les droites sont parallèles à une direction donnée.

2. Elles subissent une translation suivant les valeurs de j. Celle-ci est vers le sens de l'axe des abscisses pour les valeurs croissantes de la pente.

3. Pour deux pentes hydrauliques données l'espacement des droites représentatives est commandée par le paramètre d'espacement.

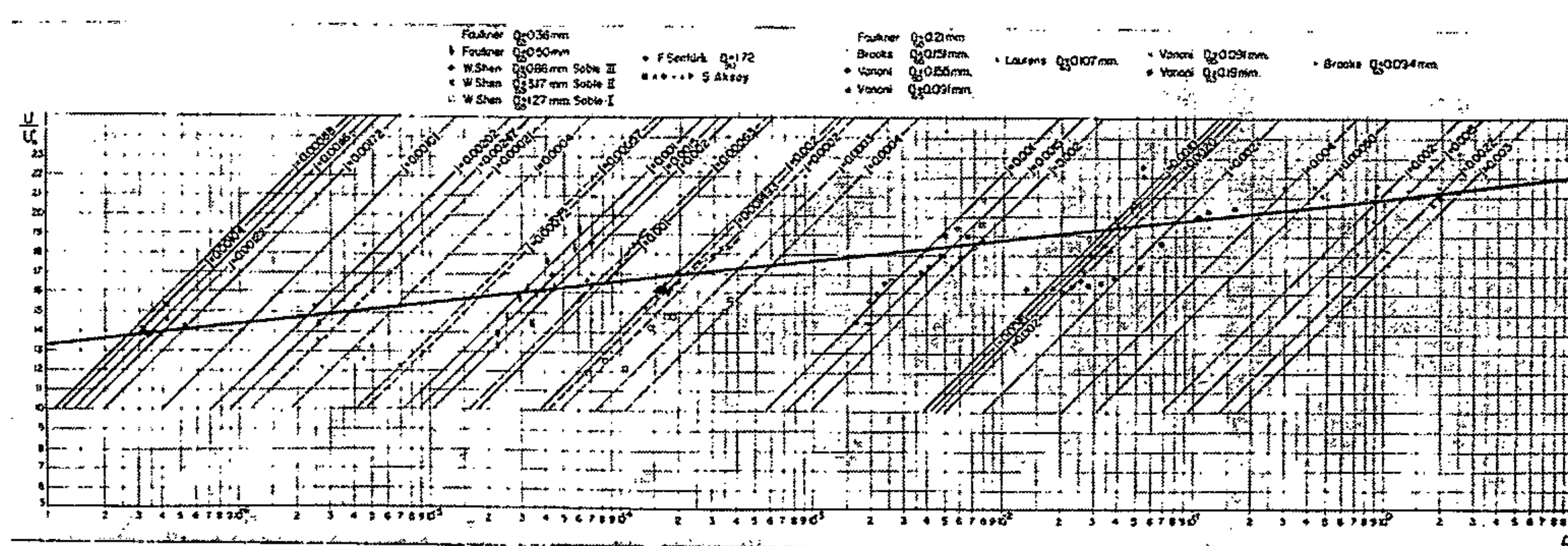


Fig. 1.

4. Pour les valeurs croissantes du diamètre l'ordonnée à l'origine augmente; les droites se déplacent vers la gauche.

5. Pour les valeurs décroissantes de ϖ' l'ordonnée à l'origine augmente, les droites se déplacent vers la gauche.

6. j et le paramètre d'espacement étant supposés constants, les points représentatifs seront fonction unique de la rugosité relative. On sait que celle-ci commande les configurations de fond. Il est donc possible de

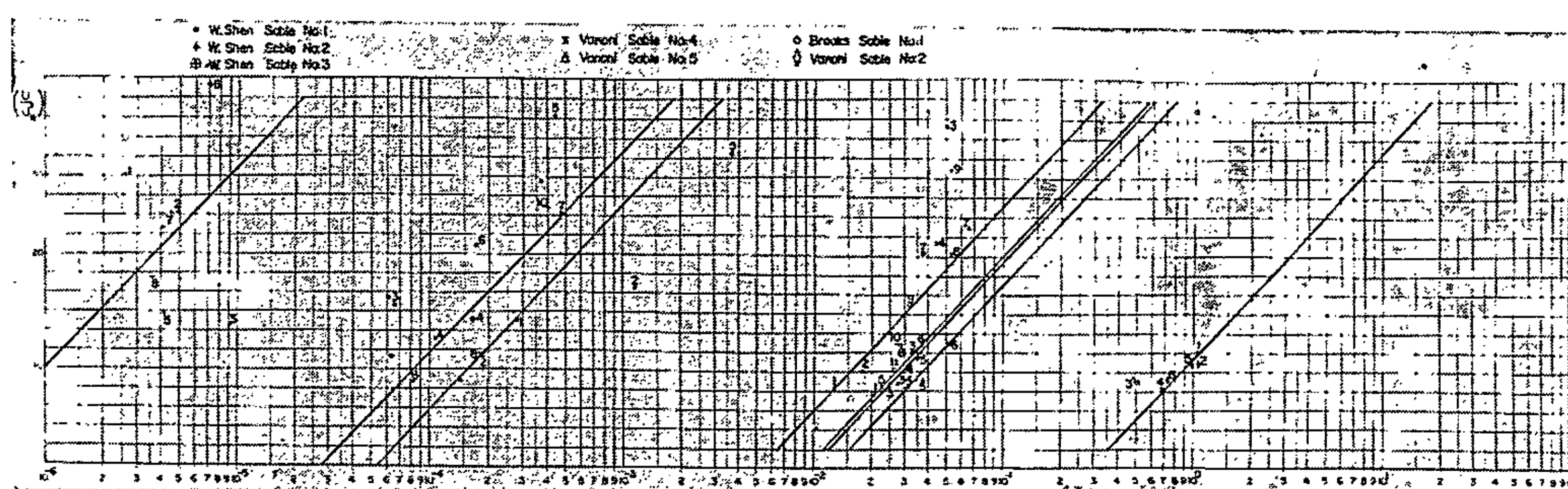


Fig. 2.

déterminer sur chaque droite un point de démarcation séparant les fonds plats des fonds ondulés (*fig.* 1).

7. Sachant la position d'une droite représentative il est possible d'en déduire les positions probables des autres droites en fonction des caractéristiques hydrauliques et sédimentologiques.

8. L'influence de la granulométrie devient de même palpable. En effet, plus le mélange est plutôt formé par les éléments fins, plus la droite se déplacera vers la gauche c'est-à-dire vers le sens inverse du sens de l'axe des abscisses.

Les expériences montrent que l'influence de la pente et du poids spécifique est directe, donc sensible, tandis que l'influence de la viscosité de la forme des grains et de leur diamètre est indirecte, donc moins sensible.

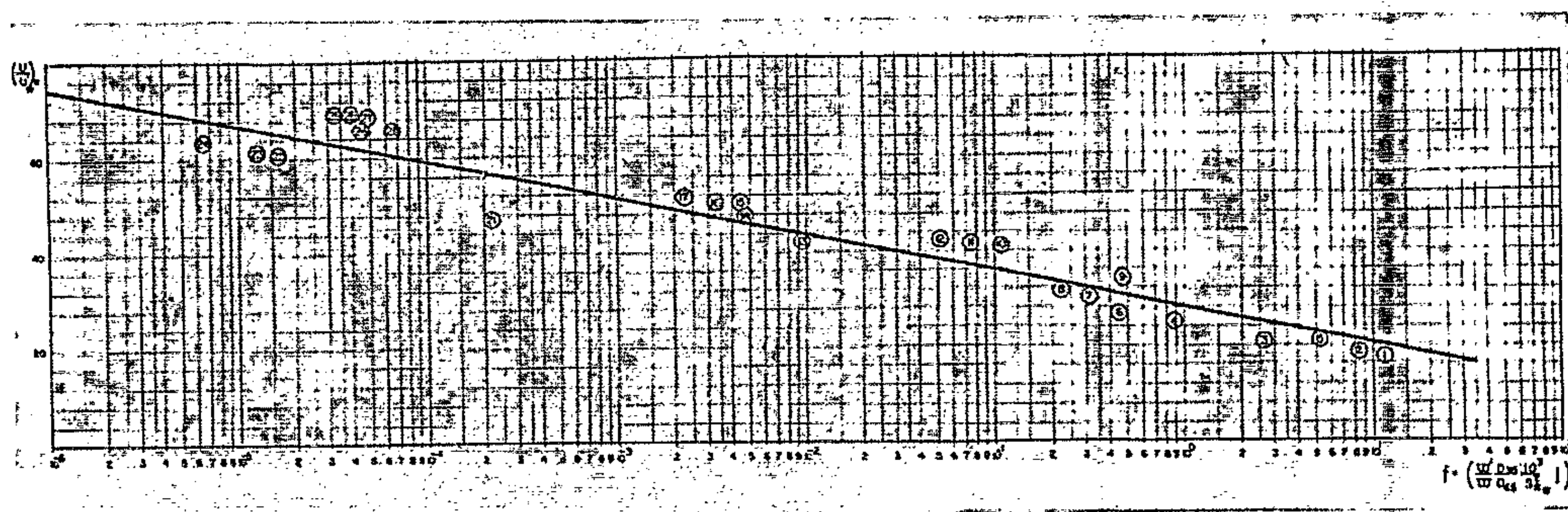


Fig. 3.

On peut de même interpréter l'influence de la température de l'eau et de la nature du liquide en mouvement.

Le même raisonnement s'applique à la résistance due aux configurations de fond. La figure 2 résume les résultats obtenus d'après plusieurs chercheurs. Il est possible de déterminer toujours en fonction de f la

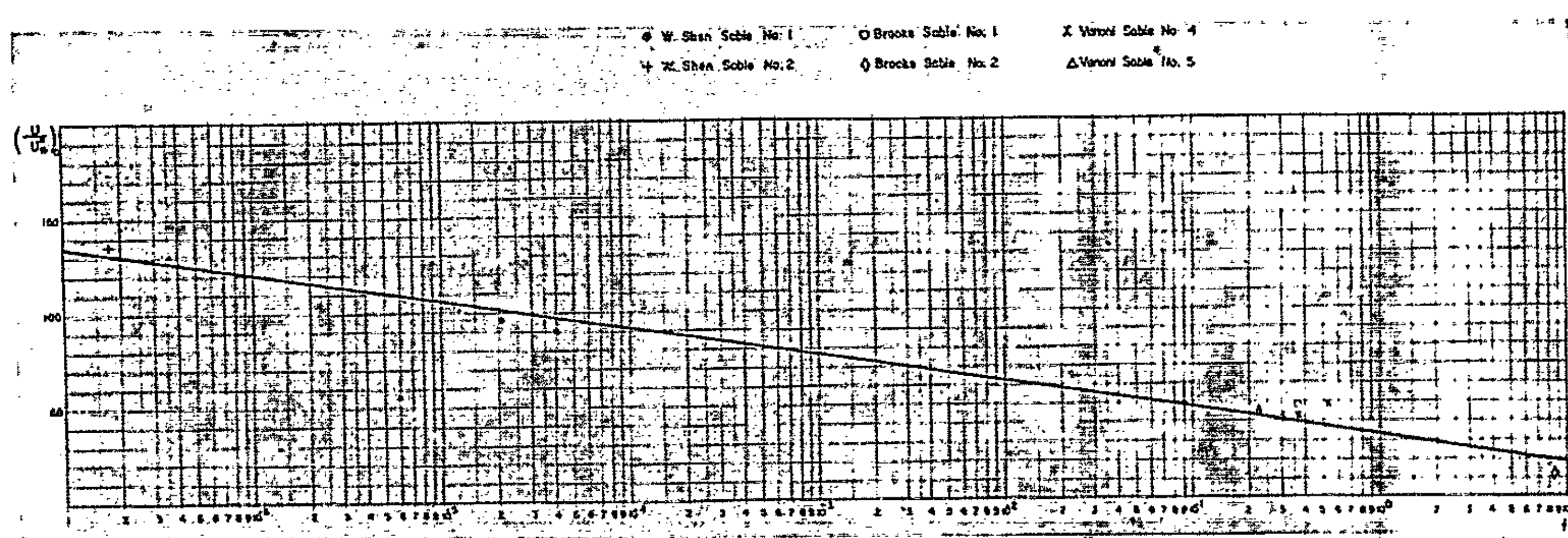


Fig. 4.

variation de l'ordonnée à l'origine des différentes droites représentatives. Les figures 3 et 4 donnent la loi de ces variations :

Dans ces conditions et en supposant que les grains de sable suivent la loi de Stokes il devient possible d'écrire l'équation de ces droites,

$$\frac{U}{U'_\star} = f_1\left(\frac{\overline{18}^2\ \delta\Delta}{G^2} j\right) + n \log\left(\frac{U'_\star}{W}\right)^2 \frac{1}{G},$$

équation représentant la résistance due à la rugosité relative en sable et

$$\frac{U}{U''_*} = f_2\left(\frac{\overline{18}^2\,\partial\Delta}{G^2}\,j\right) + n\log\left(\frac{U''_*}{W}\right)^2 \frac{1}{G},$$

équation représentant la résistance due à la rugosité due aux configurations de fond; les différents symboles représentant à leur tour :

$\partial = D_m/D_{90}$ ou $\partial = D_{35}/D_{65}$;

$\Delta = \varpi'/\varpi$;

G, diamètre sédimentologique apparent;

$G = (\varpi' D_{90}^2 D_m/f\nu^2)$;

W, vitesse de chute du matériau considéré;

n, pente des droites.

Dans le cas général les deux équations précédentes prendront la forme suivante :

$$\frac{U}{U'_*} = f'_1\left(\frac{\varpi'}{\varpi}\,\frac{D_{35}}{D_{65}}\,\frac{1}{S^2_{R_W}}\,j\right) + n\log\left(\frac{R'}{D_m}\,\frac{\varpi}{\varpi' S^2_{R_W}}\,j\right),$$

$$\frac{U}{U''_*} = f'_2\left(\frac{\varpi'}{\varpi}\,\frac{D_{35}}{D_{65}}\,\frac{1}{S^2_{R_W}}\,j\right) + n\log\left(\frac{R''}{D_m}\,\frac{\varpi}{\varpi' S^2_{R_W}}\,j\right),$$

avec

$$S^2_{R_W} = \frac{D_{90}^2 W^2}{\nu^2}.$$

Il est bien évident que l'introduction des paramètres sans dimensions tels que ϖ'/ϖ, D_{35}/D_{65}, $S^2_{R_W}$, j, R'/D_m conduit à des résultats intéressants au point de vue de la similitude capable de régir les caractéristiques d'un modèle à fond mobile.

(*) Séance du 23 novembre 1964.

(*Drastirma Daiřesi Banskanligi, Ankara, Turquie.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Évolution des étoiles doubles serrées : influence des marées sur le moment angulaire.* Note (*) de M. **Jean-Paul Zahn**, présentée par M. André Lallemand.

On examine le phénomène des marées dans une étoile double. Chaque étoile est soumise à un couple de freinage. Pour les binaires serrées, le temps caractéristique de freinage est de l'ordre de la durée de vie de l'étoile.

Chaque composante d'une étoile double est soumise à une force extérieure exercée par son compagnon. Nous avons étudié l'influence de cette force perturbatrice sur l'évolution de l'étoile; la présente Note concerne l'évolution cinématique de l'étoile double.

1. *Expression du potentiel perturbateur.* — Nous avons simplifié le problème en supposant que les deux étoiles décrivent des orbites circulaires et que leurs axes de rotation sont perpendiculaires au plan des orbites. Dans un système de référence ayant pour origine le centre de l'étoile étudiée, conservant une orientation fixe, et dont le pôle des coordonnées r, θ, φ se trouve sur l'axe de rotation, le potentiel dont dérive la force perturbatrice extérieure s'écrit

$$U = -\frac{\alpha}{3}\omega^2 r^2 P_2(\cos\theta) + \frac{\alpha}{6}\omega^2 r^2 P_2^2(\cos\theta)\cos 2(\omega t - \varphi). \tag{1}$$

Dans cette expression nous avons utilisé la notation classique pour les polynômes de Legendre, ω est la vitesse angulaire du mouvement orbital, ωt la direction du compagnon perturbateur, et

$$\alpha = \frac{3}{2}\frac{M_2}{M_1 + M_2},$$

(M_1, masse de l'étoile considérée; M_2, masse du compagnon).

Nous n'avons conservé que les termes d'ordre 2 en r/a (a étant la distance des deux étoiles).

2. *Mouvements induits par le potentiel perturbateur.* — Le champ de vitesses $\vec{V}$ créé par la force perturbatrice est décrit par les classiques équations du mouvement, de continuité, de Poisson et par l'équation de conservation de l'entropie (³). En traitant le potentiel extérieur comme une perturbation du premier ordre de l'état d'équilibre sans rotation, on obtient le système linéarisé suivant :

$$\rho_0\left[\left(\frac{\partial}{\partial t} + \Omega\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\vec{V} + 2\vec{\Omega}\times\vec{V}\right] = -\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,P' + \rho_0\overrightarrow{\mathrm{grad}}\left[\Phi' + U + \frac{1}{2}\Omega^2(r\sin\theta)^2\right] + \rho'\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\Phi_0; \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \Omega\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)\rho' + \mathrm{div}\,\rho_0\vec{V} = 0; \tag{3}$$

(4) $$\Delta\Phi' + 4\pi G\rho' = 0;$$

(5) $$\rho_0\left[\left(\frac{\partial}{\partial t} + \Omega\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)S' + \vec{V}.\overrightarrow{\text{grad}}\,S_0\right] = -\frac{\text{div}\,\vec{H}'}{T_0}.$$

Les grandeurs affectées de l'indice $_0$ correspondent à l'état d'équilibre, les grandeurs primées en sont la perturbation. On a appelé Ω la vitesse de rotation supposée uniforme de l'étoile, $\vec{H}'$ la perturbation du flux de rayonnement et Φ' la perturbation du potentiel intérieur.

3. *Les marées.* — Nous avons étudié la réponse de ce système d'équations à la partie variable du potentiel perturbateur, soit

$$U = U_1(r, \theta)\cos 2(\omega t - \varphi).$$

Il est possible de distinguer deux champs de vitesse, l'un $\vec{V}_1$, dont les déplacements radiaux sont en phase avec le potentiel perturbateur, l'autre $\vec{V}_2$ dont la composante radiale des vitesses est en phase avec ce même potentiel. Ces deux champs de vitesses se séparent, avec les perturbations qui sont respectivement en phase, et déphasées de $\pi/4$, dans les trois premières équations (2), (3) et (4), mais ils sont couplés par l'équation de l'entropie :

(6) $$\rho_0\left[\ 2(\omega-\Omega)S_2 - \vec{V}_2.\overrightarrow{\text{grad}}\,S_0\right] = -\frac{\text{div}\,\vec{H}_1}{T_0};$$

(7) $$\rho_0\left[-2(\omega-\Omega)S_1 + \vec{V}_1.\overrightarrow{\text{grad}}\,S_0\right] = -\frac{\text{div}\,\vec{H}_2}{T_0}.$$

Nous avons résolu le système dans le cas

$$\frac{\Omega^2 R}{g} \ll 1, \qquad \frac{\omega^2 R}{g} \ll 1$$

(R étant le rayon de l'étoile et g de l'accélération de la pesanteur à sa surface). A cette approximation, on peut négliger div $\vec{H}_2$ dans l'équation (7); et les transformations qui accompagnent le champ de vitesse $\vec{V}_1$ sont adiabatiques. Nous donnerons à l'ensemble de ce phénomène le nom de *marée adiabatique*. Quant au champ de vitesse $\vec{V}_2$, engendré par la divergence du flux de rayonnement, nous l'appellerons *marée dissipative*.

4. *La marée adiabatique.* — Quantitativement, c'est le phénomène le plus important. La composante radiale de la vitesse vaut

(8) $$V_{1r} = \frac{1}{g_0(r)}\left(\frac{\partial}{\partial t} + \Omega\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)(\Phi_1 + U).$$

Les particules de matière qui se trouvaient à un instant donné sur une équipotentielle réelle (champ extérieur + champ intérieur) restent donc

sur cette équipotentielle. Les équipotentielles, et en particulier la surface de l'étoile, sont matérialisées.

Ce résultat dépasse le cadre que nous nous sommes imposé ici : il montre qu'à l'approximation adiabatique le passage à proximité de deux étoiles ne provoque pas de mélange de matière à l'intérieur de celles-ci.

5. *La marée dissipative.* — Le champ de vitesses $\vec{V}_2$ est très semblable à celui trouvé par Sweet dans une étoile en rotation; la composante radiale de la vitesse vaut

$$V_{2r} = -\frac{\alpha}{2}\left(\frac{L}{Mg}\right)\left(\frac{\omega^2 R}{g}\right) v^*(r)\, P_2^2(\cos\theta)\cos 2(\omega t - \varphi), \tag{9}$$

où $v^*(r)$ est une fonction de la profondeur qui prend des valeurs de l'ordre de l'unité dans toute la zone radiative. Au voisinage de la zone convective, cependant, où le gradient de l'entropie spécifique tend vers zéro, il faut invoquer la viscosité pour empêcher la fonction $v^*(r)$ d'augmenter indéfiniment ([1]). Nous appellerons d l'épaisseur de la couche limite où les forces de viscosité sont prépondérantes.

La marée dissipative, avec ses vitesses très faibles, n'est intéressante que par le couple qu'elle permet au compagnon d'exercer sur l'étoile étudiée; ce couple vaut

$$\Gamma = -\int \rho_2 \left(\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial U}{\partial\varphi}\right)(r\sin\theta)\, dv$$

et peut se mettre sous la forme

$$\Gamma = -\frac{12}{5}\alpha^2 (MR^2)\left(\frac{L}{MgR}\right)\left(\frac{\omega^2 R}{g}\right)^2 (a\Omega + b\omega). \tag{10}$$

Les constantes a et b, qui dépendent du modèle, sont assez sensibles à l'épaisseur de la couche limite, et nous avons préféré conserver d comme paramètre. Rappelons que les estimations de Mestel conduisent à $d \sim 1/3$ km. Nous avons calculé a et b pour les modèles de 10 et 2,5 masses solaires décrits par Schwarzschild, plus réalistes que le modèle de Cowling utilisé par Sweet et Mestel ([2]).

10 $M_\odot$:

$$a = (73{,}2 - 5{,}4 \log d) \cdot 10^{-3},$$
$$b = (18{,}7 - 0{,}58 \log d) \cdot 10^{-3};$$

2,5 $M_\odot$:

$$a = (13{,}6 - 0{,}48 \log d) \cdot 10^{-3},$$
$$b = (5{,}6 - 0{,}04 \log d) \cdot 10^{-3}$$

(d, en kilomètres).

Nous avons évalué le temps caractéristique du freinage, T_f :

$$T_f = \left|\frac{I\Omega}{\Gamma}\right|$$

pour les deux modèles cités, dans l'hypothèse $\omega = \Omega$, $M_1 = M_2$ et $d = 1$ km.

10 $M_\odot$:

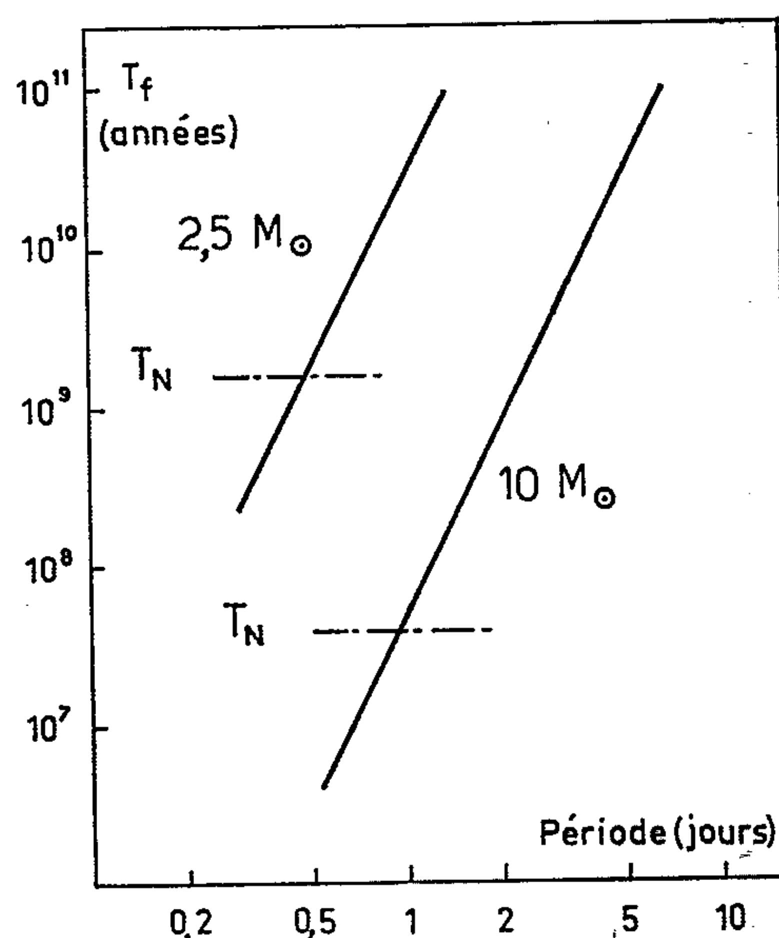
$$T_f = 5{,}00\ P^4 . 10^7 \text{ années};$$

2,5 $M_\odot$:

$$T_f = 2{,}94\ P^4 . 10^{10} \text{ années}$$

(P, période en jours).

Sur la figure 1, où nous avons porté aussi le temps caractéristique de l'évolution nucléaire, T_N, qu'on prend habituellement comme la durée



Le temps caractéristique du freinage, T_f, en fonction de la période du mouvement orbital. L'ordonnée T_n représente le temps caractéristique de l'évolution nucléaire. Les droites représentatives partent de la période limite (étoiles en contact).

nécessaire à la transmutation de 13 % de l'hydrogène contenu dans l'étoile, on voit que T_f est de l'ordre de la durée de vie de l'étoile pour les binaires serrées.

Conclusion. — On ne peut donc pas négliger le freinage par la marée dissipative dans la théorie de l'évolution cinématique d'une étoile double serrée. Même en l'absence d'autres mécanismes (perte de masse, augmentation du rayon), la rotation et le mouvement orbital ne peuvent rester synchronisés. Si l'effet que nous avons étudié est le seul présent, ce qui est peu probable, la rotation de chacune des étoiles finit par retarder sur le mouvement orbital.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) MESTEL, *M. N. R. S.*, 113, 1963, p. 716.

(2) SCHWARZSCHILD, *Structure and evolution of the stars*, Princeton University Press, 1957, p. 254.

(3) SWEET, *M. N. R. S.*, 110, 1950, p. 548.

(*Institut d'Astrophysique,*
98 *bis, boulevard Arago, Paris,* 14e.)

ASTROPHYSIQUE. — *Étude de l'étoile binaire spectroscopique* χ Draconis. Note (*) de Mme **Monique Spite-Lebon**, présentée par M. André Lallemand.

On détermine la masse des deux composantes de l'étoile binaire spectroscopique χ *Dra*. En négligeant l'influence du compagnon on évalue par la méthode des courbes de croissance l'abondance en métaux de l'étoile principale.

Le télescope de 193 cm de l'Observatoire de Haute Provence nous a permis d'obtenir des spectres de χ *Dra* en chambre V (3,2 et 4,1 Å/mm).

Cette étoile qui semblait être déficiente en métaux [1] est une binaire spectroscopique dont la période, d'après J. W. Hansen [2], est de 280,531 jours. Alors que les spectres bleus ne présentent aucune particularité, sur les spectres jaunes et rouges à chaque raie forte est associée une raie plus faible venant du compagnon. Deux de nos spectres ont été pris dans des conditions assez favorables et les raies du compagnon (que nous appellerons désormais χ *Dra* B) sont décalées par rapport à celles de l'étoile principale d'environ 0,5 Å (environ 0,1 mm sur la plaque). Ce décalage était donc facilement mesurable, il nous a permis de faire une première détermination du rapport d'amplitude des courbes de vitesse radiale de χ *Dra* A et B, ce qui permet d'évaluer le rapport de leurs masses.

TABLEAU I.

Nº du spectre.	Émulsion.	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$.	Δv.	v_A.	v_B.	$\frac{m_1}{m_2} = \frac{v_B}{v_A}$.
X 482	103 *a*F	$0{,}72 \cdot 10^{-4}$	22,2	9,7	12,5	1,28
X 483	103 *a*F	$0{,}74 \cdot 10^{-4}$	21,6	9,8	11,8	1,20

Δv indique la différence de vitesse radiale entre χ *Dra* A et χ *Dra* B, v_A et v_B sont les vitesses radiales de χ *Dra* A et B par rapport à celle du centre de gravité.

Nous trouvons donc en moyenne $\frac{m_1}{m_2} = 1{,}2$.

En 1936 Alden [3] avait déterminé une orbite télescopique de χ *Dra* et évaluait son inclinaison : $i = 60°$. D'après la courbe de vitesse radiale de l'étoile principale, le rapport

$$\frac{m_2^3 \sin^3 i}{(m_1 + m_2)^2} = 0{,}12\,\odot$$

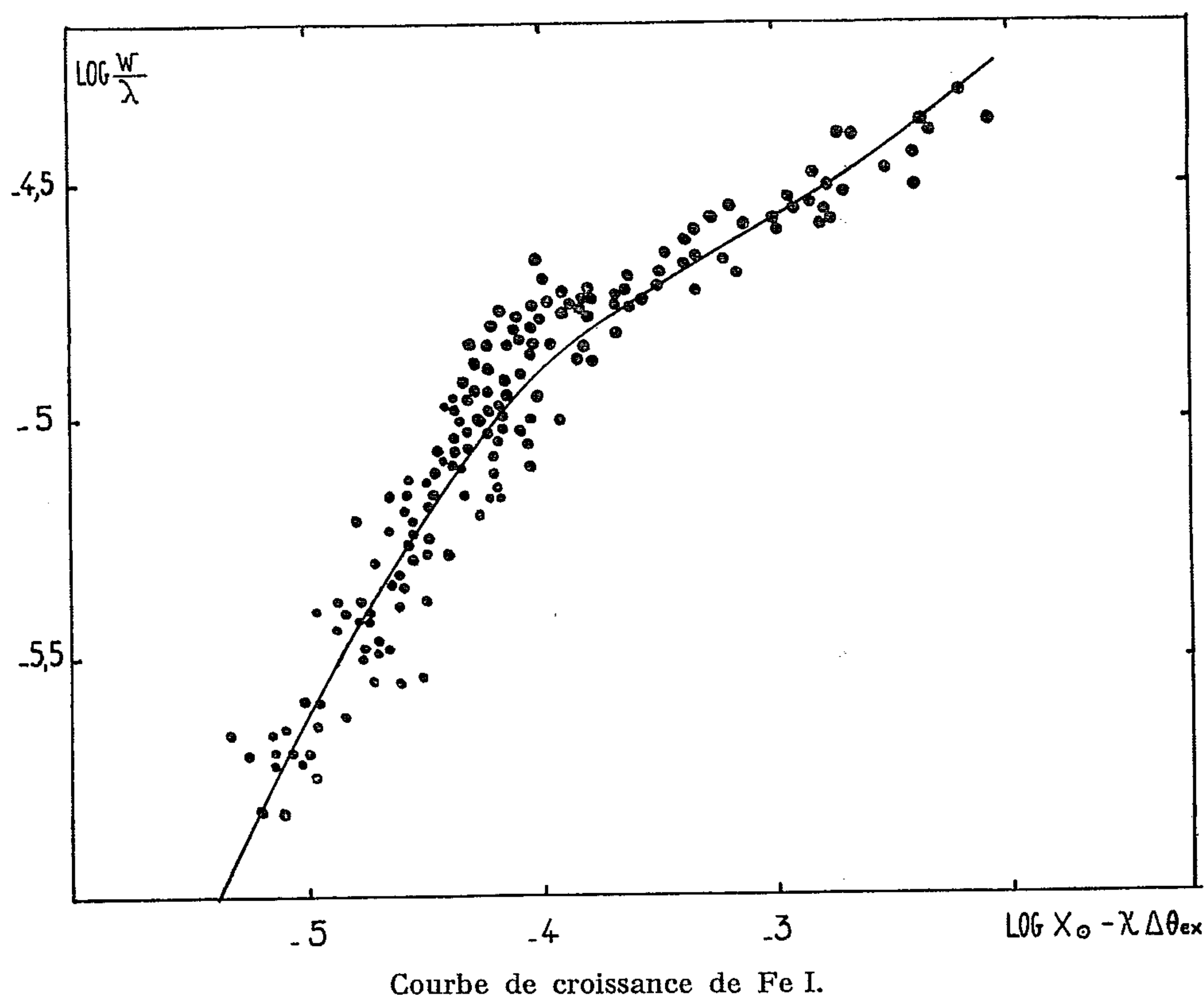
est également connu [1].

Nous obtenons ainsi

$$m_1 = 1{,}04\,\odot, \qquad m_2 = 0{,}87\,\odot.$$

Toutefois on ne saurait trop insister sur l'imprécision de ces déterminations absolues, l'inclinaison de l'orbite étant très mal connue dans le cas d'une orbite télescopique.

Si l'on admet que χ *Dra* B a une masse d'environ 0,87 $\odot$ il s'agirait d'une étoile K dont la magnitude absolue visuelle serait environ 5,7. La différence de magnitude entre χ *Dra* A et B ne serait alors que de 1,7 magnitude. Dans ces conditions, la lumière émise par le compagnon pourrait peut-être perturber la largeur équivalente des raies de l'étoile



Courbe de croissance de Fe I.

principale et cette question sera examinée. Il serait cependant prudent de confirmer le rapport d'amplitude des courbes de vitesse radiale par de nouveaux spectres, avant d'entreprendre cette étude.

Dans un premier temps nous avons négligé l'influence possible du compagnon.

Nous avons déterminé les abondances en métaux de χ *Dra* par la méthode des courbes de croissance [(4), (5)]. En ordonnée nous portons $\log W/\lambda$ et en abscisse $\log X_\odot - \chi \Delta\theta_{ex}$, où $\log X_\odot$ est l'abscisse de la raie lue sur la courbe de croissance solaire de A et C Cowley (6).

Avec un $\log g = 4,1$ (déduit de la magnitude absolue de l'étoile) nous trouvons $\theta_{eff} = 0,82$ une vitesse de turbulence égale à celle du Soleil et

les abondances suivantes :

TABLEAU II.

n.	$\left[\frac{Fe}{H}\right]$.	n.	$\left[\frac{Ti}{H}\right]$.	n.	$\left[\frac{Cr}{H}\right]$.	n.	$\left[\frac{Ca}{H}\right]$.
160...	(Fe I) −0,38	31...	(Ti I) −0,22	30...	(Cr I) −0,33	20...	(Ca I) −0,29
17...	(Fe II) −0,40	27...	(Ti II) −0,26	13...	(Cr II) −0,36		

Nous avons utilisé les notations classiques : $\left[\frac{X}{H}\right]$ signifie $\left(\log\frac{X}{H}\right)_{\star} - \left(\log\frac{X}{H}\right)_{\odot}$; n est le nombre de raies utilisées dans chaque cas pour construire la courbe de croissance.

Nous reproduisons à titre d'exemple la courbe de croissance du fer neutre.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) M. LEBON, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2141.

(2) J. VINTER HANSEN, *Lick Obs. Bull.*, 19, 1942, p. 141.

(3) HAROLD L. ALDEN, *Ap. J.*, 45, 1936, p. 113.

(4) G. et R. CAYREL, *Ap. J.*, 137, 1963, p. 431.

(5) CAYREL et JUGAKU, *Ann. Astr.*, 26, 1964, p. 495.

(6) C. et A. COWLEY, *Ap. J.*, 140, 1964, p. 713.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Les raies de Lyman dans le spectre des étoiles* B *de la séquence principale.* Note (*) de M. **Léo Houziaux**, transmise par M. Pol Swings.

Les prochaines observations d'étoiles B dans le domaine ultraviolet vont permettre de détecter la série de Lyman dans le spectre de nombreuses étoiles chaudes. Afin d'adapter de la façon la plus adéquate la sensibilité et le pouvoir de résolution des instruments d'observation, il n'est pas inutile d'essayer de prévoir, à l'aide de nos connaissances actuelles sur ces objets, quelles seront l'intensité et la largeur de ces raies.

A cet effet, nous avons calculé les profils des raies de Lyman comprises entre *Ly* α et 920 A pour quatre étoiles de la séquence principale comprises entre B 0 et B 8. Les caractéristiques des modèles d'atmosphère utilisés, dus à A. B. Underhill ([1]), sont reprises au tableau I. La matière stellaire se compose d'hydrogène, à raison de 68 % (en poids), et d'hélium.

Tableau I

N° du modèle.	log *g*.	T_{eff}.	$T_{surface}$.	Type spectral approximatif.
1	4,0	12 690	8 500	B 8
2	4,0	15 333	9 600	B 5
3	4,0	19 215	12 000	B 2
4	4,0	25 673	16 000	B 0

Tableau II.

λ (Å).	Modèle n° 1.	2.	3.	4.
1 250	1,94	2,09	1,87	1,88
1 225	0,088	0,35	1,06	1,48
1 214	–	–	0,031	0,191
1 210	0,029	0,096	0,46	1,16
1 200	0,33	1,17	1,69	1,70
1 028	0,011	0,03	0,195	0,84
1 025	–	–	0,015	0,102
1 022	0,039	0,13	0,61	1,53
977	0,059	0,215	0,86	1,78
970	0,0145	0,041	0,242	0,97
955,5	0,115	0,510	1,55	2,15
953,5	0,051	0,180	0,765	1,72
951	–	–	0,057	0,33
949	–	–	0,017	0,115
940	0,013	0,036	0,215	0,87
936	–	0,020	0,128	0,60
934,5	0,022	0,07	0,37	1,24
930,5	–	–	–	0,014
929	–	0,017	0,115	0,55
926	–	–	–	0,011
924,5	–	–	0,054	0,31
921,5	–	–	–	0,053

Les coefficients d'absorption de l'hydrogène neutre, de l'hélium neutre, de l'hélium ionisé et de l'ion hydrogène négatif ont été calculés suivant les relations données par Underhill ([1]). Le coefficient d'absorption sélectif a été calculé en tenant compte de la superposition des raies à l'aide de l'approximation de Griem ([2]). Pour le calcul du flux, nous avons supposé que la fonction-source était donnée par la loi de Planck. Cette hypothèse

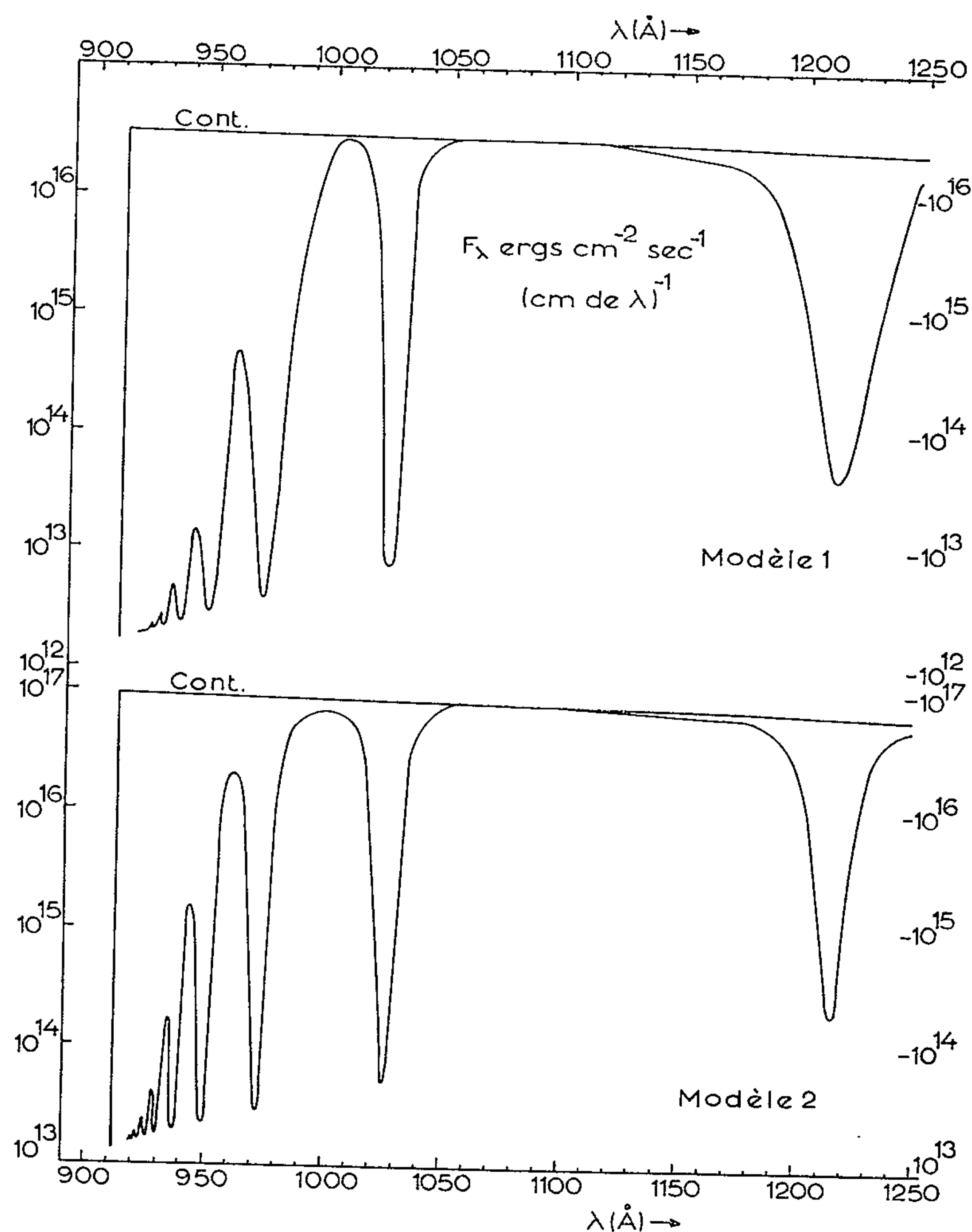


Fig. 1.

peut conduire, principalement pour le modèle 4, à des différences de quelques pour cent entre le flux calculé avec la fonction-source correcte (qui tient compte de la diffusion par les électrons libres) et nos résultats. Le flux au centre des raies, où l'approximation de Griem n'est pas valable, et qui, d'autre part, est formé en dehors des couches décrites par les modèles, a été pris égal à la réémission thermique à la température de la surface.

Les résultats sont portés sur les figures 1 et 2, où les flux F_λ sont donnés en ergs.cm^{-2}.s^{-1}.(cm de λ)$^{-1}$. Comme pour la série de Balmer, on peut voir immédiatement l'importance de la superposition des raies, ainsi que

la quantité considérable d'énergie absorbée dans le spectre continu. Encore faut-il considérer que l'absorption réelle par les raies est sans doute fortement sous-estimée. De nombreuses raies intenses d'éléments tels que N II,

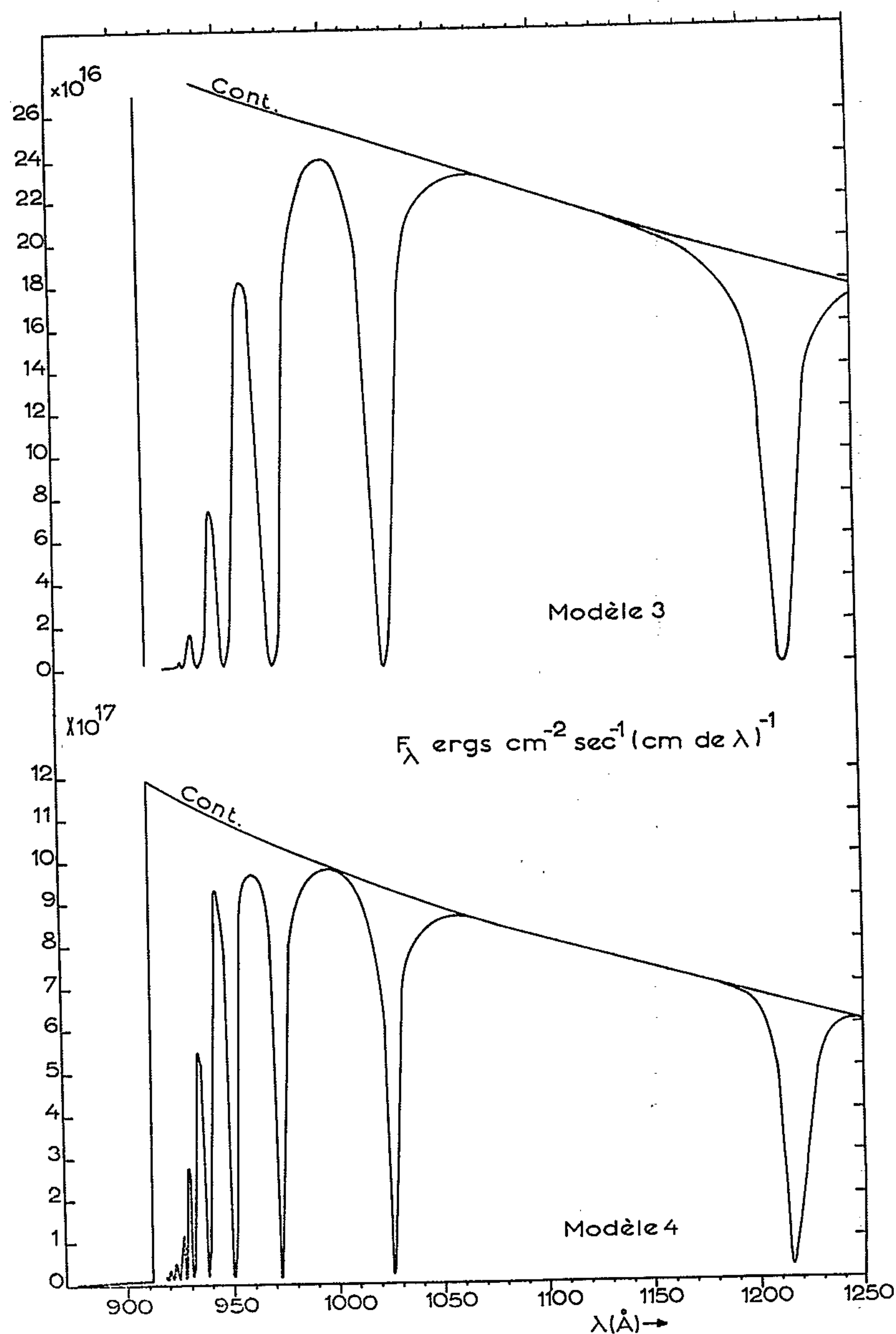


Fig. 2.

A II, C III, Cl IV, N III, Si III, S III et Fe III se trouvent en effet dans cette région. Aussi les figures 1 et 2 ne prétendent-elles pas représenter l'aspect du spectre des étoiles, mais seulement le profil des raies de Lyman, pour une atmosphère composée d'hydrogène et d'hélium.

La validité de nos prévisions peut être altérée :

a. parce qu'une partie importante de l'énergie du continu, absorbée par les raies, est réémise et doit ainsi modifier la structure de l'atmosphère;

b. par le fait que nous ignorons si les couches très extérieures de l'étoile ne sont pas affectées par des phénomènes chromosphériques (inversion de température, etc.).

Au centre des raies de Lyman, où l'opacité est très élevée, les prédictions ont de grandes chances de se trouver prises en défaut. Néanmoins, les ailes de ces raies très larges sont formées dans des couches relativement profondes, comme l'indique le tableau II

On trouvera dans ce tableau, pour une série de longueurs d'onde situées dans les ailes des raies, les profondeurs optiques τ_R calculées avec la moyenne de Rosseland, pour lesquelles les profondeurs optiques monochromatiques totales sont égales à l'unité. Ces profondeurs optiques varient évidemment assez bien avec le modèle. Il n'a pas été possible de déterminer les τ_R pour les longueurs d'onde où la raie est formée au-dessus de la première couche décrite par le modèle. Il est évident que, dans ce cas, les couches chromosphériques peuvent modifier considérablement l'aspect du spectre. Les figures 1 et 2, ainsi que le tableau II montrent que tout le spectre, à partir de $Ly\,\varepsilon$ peut être considérablement affecté par l'atmosphère externe.

Remarquons encore que l'intensité des raies de Lyman est beaucoup plus sensible à la température que l'intensité des raies homologues de Balmer. Dans le cas de ces dernières, lorsque la température augmente, la diminution du nombre d'atomes neutres est compensée par une excitation plus importante qui peuple davantage le deuxième niveau. Un tel phénomène ne se produit pas pour la série de Lyman. La décroissance de l'intensité des raies avec l'augmentation de la température est donc beaucoup plus rapide pour les raies de Lyman que pour les raies de Balmer. Par suite de cette circonstance, les raies de Lyman fourniront des critères de gravité moins « purs » que les raies de Balmer.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) A. B. UNDERHILL, *Publ. Dominion Astrophys. Obs.*, 11, n° 23, 1962.
(2) H. R. GRIEM, *Astrophys. J.*, 136, 1962, p. 422.

(*Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Comparaison des spectres d'étoiles de même type et d'âges différents*. Note (*) de MM. **Claude Bardin** et **Louis Prévot**, transmise par M. Charles Fehrenbach.

Parmi les systèmes d'étoiles doubles étudiés par Berger (1), il est des couples dont la composante faible se situe encore sur la séquence principale du diagramme HR, alors que la composante brillante, plus massive et ayant évolué plus rapidement, s'en trouve éloignée. La position des composantes massives dans la classification tridimensionnelle de Chalonge et Divan (2) permet, grâce aux courbes isochrones déterminées par Berger, d'évaluer l'âge des couples considérés.

Deux étoiles de la série principale ayant le même type spectral peuvent ainsi se révéler comme d'âges très différents : leurs spectres à petite dispersion sont identiques mais on peut se demander si, sur des spectres plus dispersés, de petites différences, dues à la différence des stades d'évolution n'apparaîtraient pas.

Nous avons choisi deux couples dont les coordonnées Φ_b, D, et λ_1, des composantes faibles donnent des classifications très voisines dans le système tridimensionnel. Les caractéristiques de ces étoiles sont données dans le tableau I.

Tableau I.

Nº liste Berger.	Étoile.	m_v.	Φ_b.	D.	$\lambda_1 - 3700$.	Type MK.
35	*HR* 2217 *B*	7,5	1,96	0,210	63	F 3-5 V
60	κ *Boo B*	6,8	1,96	0,220	61	F 3-5 IV-V

L'étoile 35 se situe sur la courbe isochrone *j* (âge comparable à celui de M 67), et l'étoile 60 sur la courbe isochrone *g* (âge sensiblement égal à celui de *Coma Berenices*) comme l'indique la figure.

Des spectres de ces étoiles ont été pris à l'Observatoire de Haute Provence, avec le grand spectrographe coudé du télescope de 1,93 m (3) et une dispersion de 20 Å/mm, dans le bleu.

Ces spectres se révèlent très analogues mais les intensités de leurs raies sont difficiles à comparer par suite de l'élargissement par rotation de celles de l'étoile 60. Pour faire la comparaison nous avons opéré ainsi :

Sur des enregistrements microphotométriques des spectres des deux étoiles, on évalue à l'intérieur d'un domaine ($\lambda_A \lambda_B$) la quantité

$$R = 1 - \frac{\Sigma I \Delta\lambda}{\Sigma I_0 \Delta\lambda};$$

I étant l'intensité du profil d'absorption, I_0 celle du fond continu.

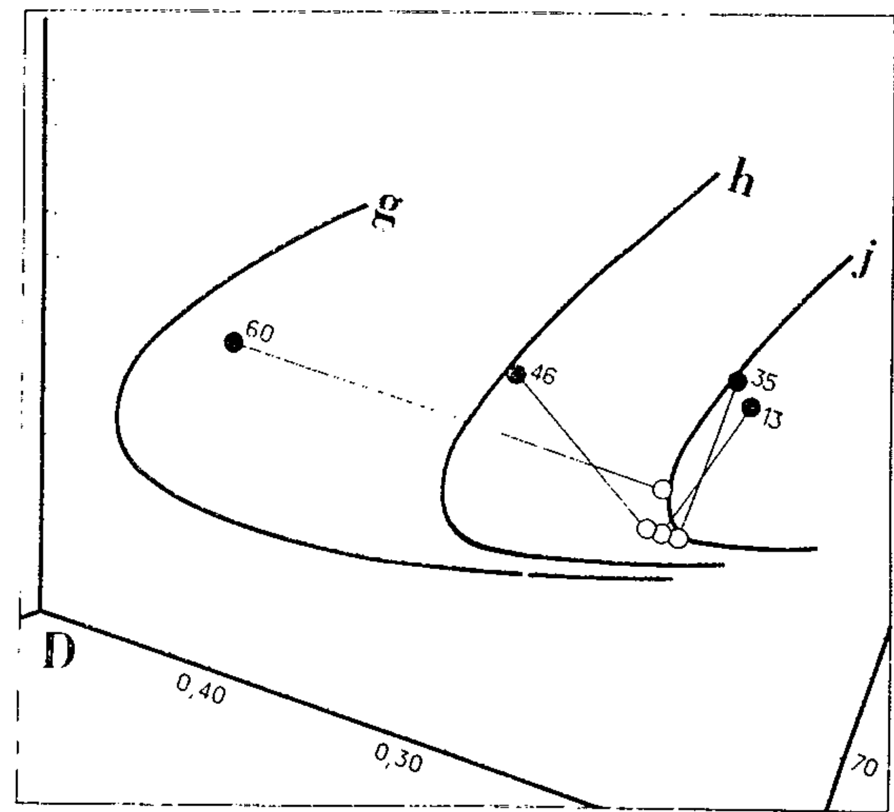
Un échantillonnage de 12 domaines restreints a été choisi entre les longueurs d'onde 4 000 et 4 500 Å. Les résultats des mesures sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Domaine.	R_{35}.	R_{60}.	$\Delta = R_{35} - R_{60}$.
4 029.0-4 039.3	0.213	0.199	0,014
4 042,1-4 047,8	0,209	0.188	0,021
4 064.7-4 068.8	0.160	0.130	0,030
4 203,3-4 206,1	0.139	0.114	0,025
4 206.1-4 207,9	0,106	0.081	0,025
4 207,9-4 214.4	0,083	0,074	0,009
4 223.2-4 230,6	0.192	0.156	0,036
4 232,7-4 241,5	0.162	0.118	0,044
4 244.4-4 251,8	0.153	0.128	0,025
4 420,8-4 428,2	0.112	0,088	0,024
4 463,4-4 467,6	0.138	0.106	0,032
4 467,6-4 474,0	0.143	0.121	0,022

On constate que :

1° Pour ces deux étoiles, les valeurs des quantités R sont très voisines, ce qui donne à penser qu'elles sont égales aux erreurs près.



2° Si les différences Δ sont minimes, elles sont toujours de même signe et du même ordre de grandeur. On peut interpréter cet écart systématique comme la conséquence de l'incertitude du tracé du fond continu. Le calcul montre en effet que pour ramener la valeur de R_{60} à celle de R_{35}, il suffit de déplacer sur l'enregistrement le tracé du fond continu de l'étoile 60 de 2,5 % vers les grandes densités.

Un tel écart semble plausible si l'on considère le fait que, les raies de cette étoile étant élargies par rotation, le recouvrement des ailes de raies voisines est plus considérable et a pour effet un déplacement apparent du fond continu vers les faibles densités.

Les résultats obtenus amènent donc à conclure à l'identité des spectres des deux étoiles, c'est-à-dire à l'identité de composition de leurs photosphères, bien que leurs noyaux soient sans doute très différents.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) J. Berger, *Ann. Astr.*, 25, 1962, p. 1.

(2) D. Chalonge et L. Divan, *Ann. Astr.*, 15, 1952, p. 201.

(3) Ch. Fehrenbach, *J. O.*, 43, n° 6, 1960.

(*Observatoires de Marseille et de Haute Provence.*)

PHYSIQUE PLANÉTAIRE. — *Étude de l'allongement des cornes du croissant de Vénus en juin* 1964. Note (*) de MM. **Audouin Dollfus** et **Éric Maurice**, présentée par M. André Lallemand.

La photométrie de l'auréole prolongeant les cornes de Vénus à la conjonction inférieure indique que l'atmosphère au-dessus de la couche nuageuse reste chargée de particules d'environ 1,5 μ de diamètre, dont le nombre décroît d'un facteur 2 tous les 2,8 km environ et dont le coefficient de diffusion par centimètre cube à l'opposé du Soleil vaut environ 3.10^{-8} stilb/phot au niveau de la couche nuageuse.

Les 19 et 20 juin 1964 la planète Vénus est passée en conjonction inférieure à 2° du Soleil; l'angle de phase V atteignant 177°,6 et le croissant filiforme montrant les cornes allongées sous l'aspect d'un cercle lumineux presque complet. Entre le 6 juin (V = 151°) et le 4 juillet (V = 150°) les auteurs ont obtenu 29 séries de clichés au foyer direct du réfracteur de 60 cm du Pic du Midi, pendant 20 journées différentes.

Un écran parasoleil circulaire de 80 cm de diamètre porté par un mat de 13 m fixé au rebord de la coupole portait ombre sur l'objectif afin de supprimer les reflets et la diffusion de la lumière solaire par les surfaces des lentilles, ainsi que le fond lumineux très brillant qu'ils produisent.

Après les poses, l'objectif était recouvert d'un très petit diaphragme (voisin de 2 cm) et d'une lame de verre absorbante (de transmission voisine de 0,01) et pointé vers le Soleil. Des clichés du centre du disque solaire étaient effectués avec des durées d'exposition croissantes voisines de celles nécessaires à l'obtention des clichés de Vénus. Ces images additionnelles permettent la comparaison directe entre l'intensité de la lumière de Vénus et l'éclairement E_0 donné par le Soleil.

Photométrie des clichés. — Soit $\alpha = 0°$ l'azimuth du rayon du disque planétaire dirigé à l'opposé du Soleil; $\alpha = +90°$ correspond à la corne Nord et $\alpha = -90°$ à la corne Sud.

Les clichés ont été mesurés radialement au microdensitomètre tous les 5°, en même temps que des marques d'étalonnage et que les clichés de la surface solaire. L'intensité de l'auréole est donnée pour un petit arc $\Delta\alpha$ sous-tendant 1° autour de l'azimuth α; elle correspond à la largeur équivalente du profil photométrique et est rapportée à l'intensité pour une aire de $(1'')^2$ au centre du disque solaire. En divisant par la surface du disque et correction faite de l'assombrissement au bord, on obtient le rapport Φ de l'intensité de l'auréole sous $\Delta\alpha = 1°$ à l'éclairement E_0 donné par le Soleil à la distance de la Terre.

Les mesures sous $\alpha = 90$, 80, 60 et 45° (moyennes des valeurs pour les cornes Nord et Sud) sont reportées sur la figure 1 en fonction de l'angle de phase V; les valeurs de Φ sont portées en ordonnées sur l'échelle de droite.

Parcours optiques dans la haute atmosphère. — Divisons l'atmosphère de Vénus au-dessus du niveau supérieur de la couche nuageuse visible, prise comme origine des altitudes $z = 0$ km, en couches concentriques d'altitude z croissante (l'altitude réelle $z = 0$ est mal définie si les nuages sont cumuliformes). L'auréole provient de la diffusion par les particules résiduelles en suspension dans ces hautes régions de l'atmosphère. Chaque couche contient $N(z)$ particules diffusantes par unité de volume; leur coefficient de diffusion, supposé indépendant de l'altitude, est $R(V)$. Chaque couche contribue à l'éclat de l'auréole proportionnellement à un trajet $T(V, \alpha, z)$ que nous avons calculé numériquement en fonction de z pour différentes valeurs de α et de V. Chaque couche donne donc la lumière

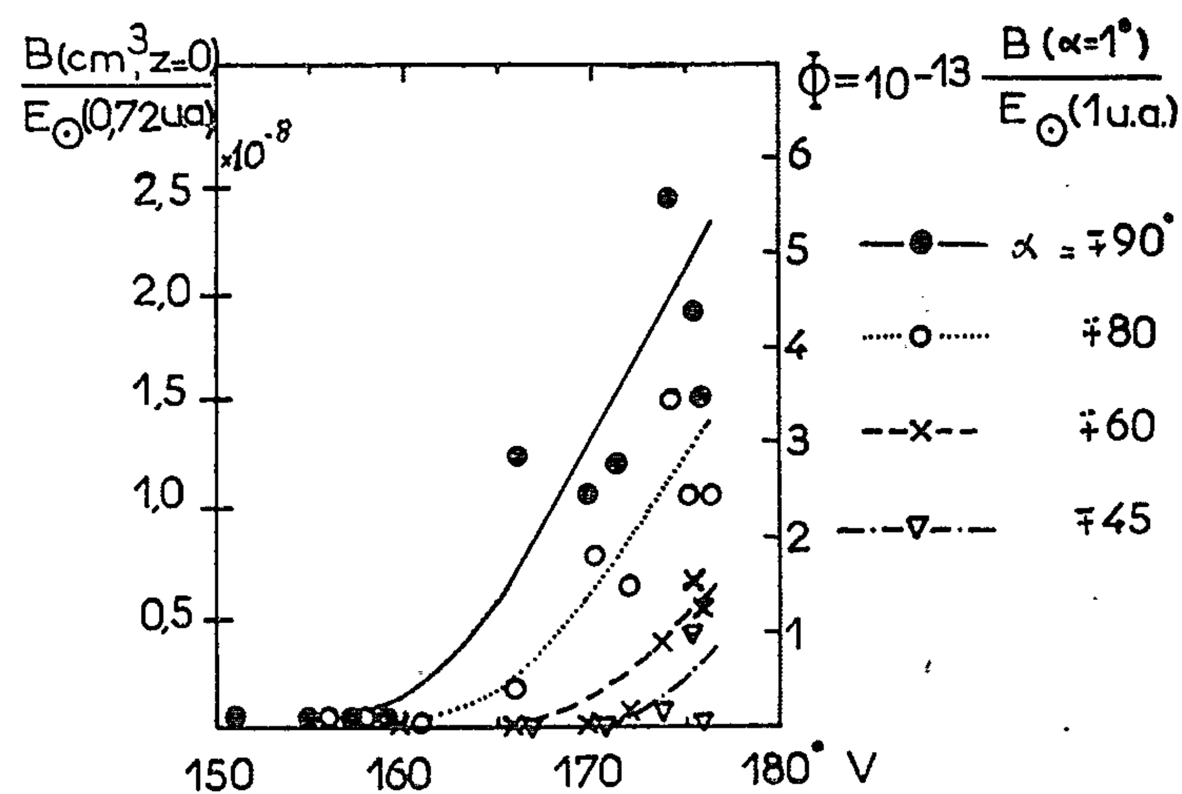


Fig. 1.

diffusée $\Phi(V, \alpha, z) = R(V)\,N(z)\,T(V, \alpha, z)$. En négligeant l'absorption propre et la diffusion multiple, l'intensité totale de l'auréole sous l'azimuth α vaut

$$\Phi(V, \alpha) = R(V) \int_{z_0}^{\infty} N(z)\,T(V, \alpha, z)\,dz \qquad (1)$$

avec

$$z_0 = r\left[1 - \cos\left(\frac{\pi - V}{2}\cos\alpha\right)\right] \qquad (r,\ \text{rayon de Vénus}).$$

Indicatrice de diffusion et diamètre des particules. — Aux cornes exactes du croissant, pour $\alpha = +90°$ et $-90°$, le trajet s'exprime par $T = 2\sqrt{2rz}$ et demeure indépendant de l'angle de phase V. La courbe en trait plein (*fig.* 1), reproduit donc l'indicatrice de diffusion $R(V)$, des particules en suspension dans la haute atmosphère de Vénus, au-dessus du niveau des nuages. Celles-ci diffusent donc la lumière avec très forte concentration à l'opposé de la direction de la source, et la diffusion est déjà presque nulle à 20° de cette direction.

Pour les poussières opaques, la formule de diffraction $S = 1,22\,\lambda/2a$ donne un diamètre $2a$ voisin de $2\,\mu$. Pour des sphères transparentes d'indice voisin de 1 les formules de Mie, calculées par Van de Hulst, donnent $2\,a$ voisin de $1,5\,\mu$.

Répartition verticale des particules. — Selon la figure 1, les intensités observées respectivement pour $\alpha = 80$, 60 et 45° deviennent de plus en plus faibles; elles correspondent à des parcours dans l'atmosphère de

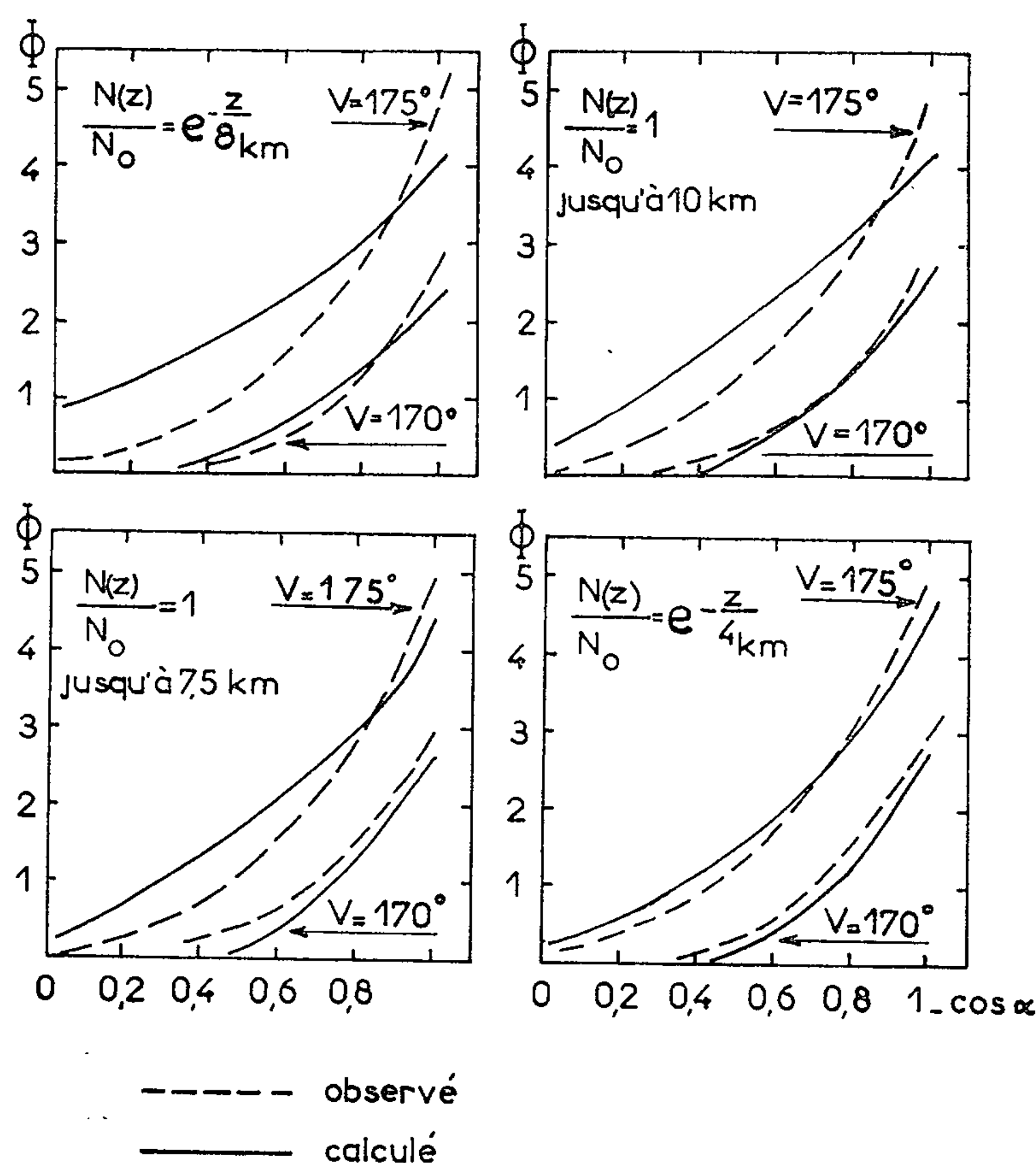


Fig. 2.

Vénus au-dessus d'altitudes z_0 croissantes et caractérisent dans une certaine mesure la répartition verticale des poussières diffusantes.

Sur la figure 2 nous avons reporté les valeurs observées, en fonction de $1 - \cos\alpha$, pour les deux angles de phase $V = 170°$ et $V = 175°$ (courbes en tirets).

Ces courbes ont été comparées avec celles calculées à partir de l'équation (1) pour quatre hypothèses sur la répartition verticale $N(z)$ des particules :

a. Le nombre des particules décroît proportionnellement à la pression atmosphérique :

$$N(z) = N_0\, e^{-\frac{mg}{kT}z} = N_0\, e^{-\frac{z}{8\,\text{km}}}.$$

b. Le nombre est constant jusqu'à l'altitude 10 km et nul ensuite.

c. Le nombre est constant jusqu'à l'altitude 7,5 km et nul ensuite.

d. Le nombre décroît deux fois plus vite que la pression atmosphérique :

$$N(z) = N_0 e^{-2\frac{mg}{kT}z} = N_0 e^{-\frac{z}{4\,\text{km}}}.$$

Le meilleur accord est obtenu dans le dernier cas (*fig.* 2). *Les particules se raréfient donc continuement mais rapidement au-dessus de la couche nuageuse* $z = 0$, *environ dans un rapport* 2 *tous les* 2,8 km.

Ces particules peuvent former soit une brume régulière, soit des voiles clairsemés dont la densité moyenne obéit à la décroissance précédente.

Coefficient de diffusion par centimètre cube des particules. — En supposant la répartition verticale précédente, l'équation (1) s'écrit pour les cornes du croissant :

$$\Phi(V) = R(V) \int_0^{\infty} N_0 e^{-2\frac{mg}{kT}z} 2\sqrt{2rz}\,dz.$$

Le calcul numérique de l'intégrale donne $2.10^{20}.N_0\,\text{cm}^3$.

Si d et d' sont les distances de la Terre et de Vénus au Soleil, l'intensité de l'auréole rapportée à l'éclairement reçu du Soleil par Vénus vaut $\Phi(V)\,(d/d')^2$; sa brillance relative vaut $\Phi(V)\,(d/d')^2\,[1/(d-d')^2]$ soit $\Phi(V) \times 8,8.10^{21}\,\text{cm}^{-2}$.

La brillance diffusée par les particules dans 1 cm³ à $z = 0$ km par unité d'éclairement vaut $\Phi(V)\ 8,8.10^{21}/2.10^{20}$ soit $4,4.10^1\ \Phi(V)$ stilb/phot.

Les valeurs sont reportées sur la figure 1, dans l'échelle d'ordonnée de gauche pour la distance Soleil-Vénus de 0,72 u. a. Extrapolé pour $V = 180°$, le coefficient de diffusion pour 1 cm³ à $z = 0$ vaut 3.10^{-8} stilb/phot (1 cm³ d'air pur dans les conditions normales diffuse à 90° de la source $0,55.10^{-8}$ stilb/phot).

Les particules restent donc très clairsemées.

Les irrégularités variables de l'éclat des cornes, les nodosités lumineuses de l'auréole et la dispersion des mesures indiquent que l'abondance des particules peut varier de plus d'un facteur cinq d'une région à l'autre et dans le temps.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(*Observatoire de Paris, Section d'Astrophysique, Meudon, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE PLANÉTAIRE. — *Mesures de la rotation de Vénus.*
Note (*) de M. **Bernard Guinot**, présentée par M. André Lallemand.

Des mesures spectroscopiques de la vitesse de rotation de Vénus conduisent à une rotation rétrograde de 4,1 ± 0,7 jours de période.

Appareils. — J'ai utilisé un spectrographe conçu et réalisé par M. J. Texereau et moi-même, destiné à des mesures de la vitesse radiale de Mercure [1] et placé au foyer coudé du télescope de 1,93 m de l'Observatoire de Haute-Provence. Cet instrument, identique dans son principe à celui qui est décrit en [2], est muni, en avant de sa fente d'entrée, d'un étalon de Fabry-Pérot qui permet de réaliser des interférences sur le spectre solaire. Les mesures des variations de longueurs d'onde sont transformées en mesures de variations d'ordre d'interférence. Un système de balayage permet d'utiliser des sources de faible étendue. Grâce à un viseur, on peut maintenir aisément sur la fente l'astre, ou la région de l'astre, dont on veut obtenir le spectre.

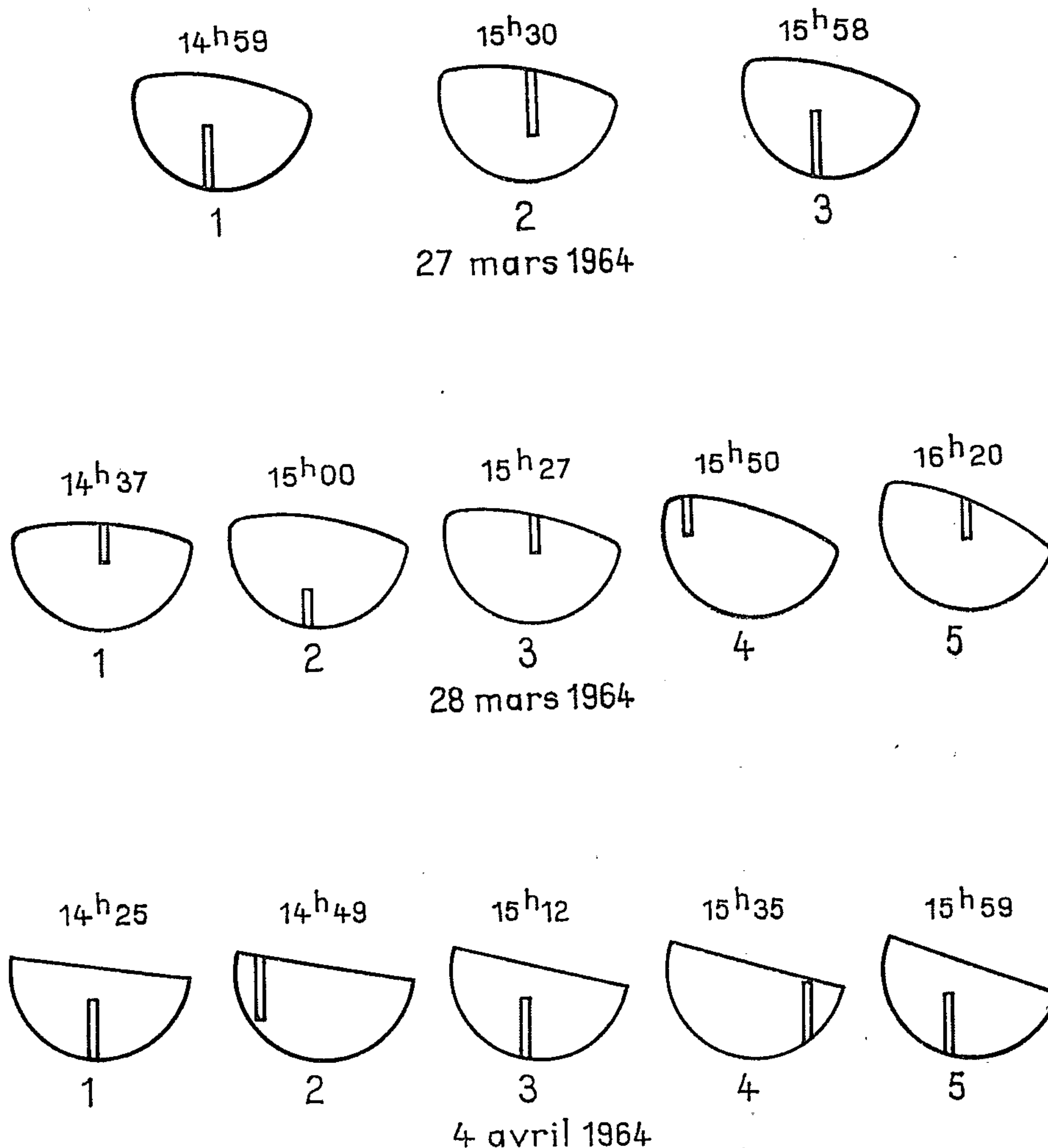
Les réglages suivants ont été adoptés : épaisseur de l'étalon, 4 mm; région du spectre, 5 500 à 5 700 Å; hauteur de la fente, 1 ou 2 mm suivant les cas; largeur de la fente, 0,1 mm; amplitude du balayage, 15 mm, donnant un spectre de 6,6 mm de large et permettant de mesurer deux ou trois anneaux d'interférence.

D'autre part, les principales propriétés des appareils sont : distance focale du télescope, 57 m (1 mm au foyer équivaut à 3",6 sur le ciel); dispersion 4,0 Å/mm; la variation d'un ordre d'interférence équivaut à 21 km/s.

Observations. — Les spectres de référence sont ceux d'une région A de Vénus. Je les ai comparés à ceux d'une région B en prenant soin que des spectres de A soient photographiés immédiatement avant et après un spectre de B. La durée des poses était de 20 à 35 mn sur plaques Kodak 103 *a*G. Les observations ont été faites de jour; l'épaisseur de l'étalon est telle que les interférences données par le fond du ciel (d'ailleurs presque invisibles) se trouvent à une demi-frange de celles données par Vénus; elles n'apportent ainsi aucune gêne dans les mesures. J'ai entrepris d'échanger le rôle des régions A et B et d'explorer toute la surface du disque, mais le mauvais temps a limité les expériences à trois séries. La figure 1, dessinée à l'échelle, montre les diverses positions occupées par la fente. Notons que dans cette méthode, on compare entre eux des spectres de même nature, obtenus avec des pupilles strictement identiques, ce qui permet d'éliminer les erreurs systématiques.

Mesures et réductions. — Les mesures consistent à déterminer les diamètres d'anneaux d'interférence, afin de suivre la variation de l'ordre d'interférence au cours des poses successives.

Bien qu'on ait apporté des corrections dues à la pression atmosphérique et à la rotation de la Terre, l'ordre d'interférence a varié entre les spectres de référence, sans doute à cause de l'échauffement par le moteur d'entraînement du balayage. Cette variation a été représentée par une formule du second ordre en fonction du temps. Pour les spectres des régions à



Emplacement de la fente sur le disque de Vénus.
L'heure moyenne des poses est indiquée en T. U.

étudier, on constate un excès de l'ordre observé $\mathcal{E}_o$ sur l'ordre interpolé $\mathcal{E}_i$, qu'on appellera $\Delta\mathcal{E}$. Comme les mesures ne sont pas assez nombreuses pour qu'on puisse déduire de $\Delta\mathcal{E}$ la position de l'axe de rotation de la planète, nous avons supposé cet axe perpendiculaire au plan de l'orbite. Si l'on appelle E la vitesse d'un point de l'équateur de Vénus, la vitesse moyenne kE observée par effet Doppler, pour une région donnée, résulte des mouvements des points de cette région vers le Soleil et vers la Terre. Les coefficients k ont été calculés par intégration numérique. On peut alors déduire de chaque excès $\Delta\mathcal{E}$ une valeur de E. Dans le cas

du 27 mars 1964, où il n'y a que trois spectres, le terme du second ordre ne peut être déterminé. Nous avons adopté une valeur déduite des deux autres séries de façon que le comportement de $\mathcal{E}$ en fonction du temps soit analogue.

Le tableau suivant donne les résultats des mesures.

L'unité pour les ordres d'interférence est 0,001. On donne $\mathcal{E}_o$ observé; $\mathcal{E}_i$ interpolé; $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 - \mathcal{E}_i$; v, la vitesse correspondante (en m/s), avec son erreur probable; k, le coefficient de la vitesse équatoriale, qui correspond à $\Delta\mathcal{E}$; E, la vitesse équatoriale (en m/s). Les signes sont tels que E est positif dans le cas d'une rotation directe.

Date.	Cliché.	T. U.	$\mathcal{E}_o$.	$\mathcal{E}_i$.	$\Delta\mathcal{E}$.	v.	k.	E.
27 mars 1964 (94 raies).	1...	14h 59m	0	–	–	–	–	–
	2...	15 30	+23,1	+29,9	−6,8	+143 ± 35	−0,78	−183 ± 50
	3...	15 58	+49,9	–	–	–	–	–
28 mars 1964 (49 raies).	1...	14 37	0	–	–	–	–	–
	2...	15 00	+32,7	+25,3	+7,4	−155 ± 31	+1,40	−111 ± 23
	3...	15 23	+46,0	–	–	–	–	–
	4...	15 50	+68,1	+64,0	+4,1	− 86 ± 31	+0,61	−141 ± 56
	5...	16 20	+76,5	–	–	–	–	–
4 avril 1964 (74 raies)	1...	14 25	0	–	–	–	–	–
	2...	14 49	+18,1	+18,8	−0,7	+ 15 ± 17	−0,17	−88 ± 100
	3...	15 12	+35,5	–	–	–	–	–
	4...	15 35	+50,8	+50,8	0,0	0 ± 17	−0,32	0 ± 53
	5...	15 59	+65,2	–	–	–	–	–

Dans ce tableau, les erreurs probables de v ont été calculées à partir de la dispersion des mesures pour les diverses raies des spectres d'une même série; l'erreur probable de E a été calculée en tenant compte d'une incertitude de 0,10 sur k.

D'où en moyenne, compte tenu des erreurs probables du tableau, $E = 110 \pm 18$ m/s.

A cette vitesse E correspond une période de rotation de la planète de $4,1 \pm 0,7$ jours dans le sens rétrograde.

Il ne nous échappe pas que cette conclusion repose sur un matériel trop restreint. Notons cependant que l'échange des régions de référence entre les séries du 27 et du 28 mars a bien changé le signe de $\Delta\mathcal{E}$ et que les clichés du 4 avril constituent une contre-épreuve : le coefficient de k est petit, $\Delta\mathcal{E}$ aussi.

Ces mesures seront reprises lorsque les circonstances seront favorables. Un rotateur de champ permettra une meilleure disposition de la fente d'exploration.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) M. Duchesne, B. Guinot et J. Texereau, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2963.
(2) B. Guinot, *Bull. Astron.*, 22, 1959, p. 129.

(*Observatoire de Paris.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME THÉORIQUE. — *Diffraction d'une onde électromagnétique plane par un cylindre elliptique parfaitement conducteur. Cas où la longueur d'onde est petite par rapport à la distance focale de l'ellipse de section droite.* Note (*) de M. **Louis Robin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les notations sont celles d'une Note précédente ([1]).

Nous nous occupons du *cas où h est très grand*, ce qui revient à supposer que la longueur d'onde est très petite devant la distance focale de l'ellipse de section droite du cylindre diffractant. Nous cherchons une expression asymptotique simple de chacune des fonctions qui figurent dans les formules (5) et (6) de ([1]).

Considérons d'abord ce_n et se_{n+1}. Nous utilisons deux formules dues à S. Goldstein (1927) [([3]), p. 116-117] :

$$(1)\qquad ce_n(t;\,h^2) \sim \frac{C_n}{\cos^{n+1} t}\left[\cos^{2n+1}\left(\frac{t}{2}+\frac{\pi}{4}\right)e^{2h\sin t} + \sin^{2n+1}\left(\frac{t}{2}+\frac{\pi}{4}\right)e^{-2h\sin t}\right],$$

$$(2)\qquad se_{n+1}(t;\,h^2) \sim \frac{S_{n+1}}{\cos^{n+1} t}\left[\cos^{2n+1}\left(\frac{t}{2}+\frac{\pi}{4}\right)e^{2h\sin t} - \sin^{2n+1}\left(\frac{t}{2}+\frac{\pi}{4}\right)e^{-2h\sin t}\right],$$

formules valables pour $-\pi/2 < t < \pi/2$. C_n et S_{n+1} sont indépendants de t, mais dépendent de h.

Soit d'abord (1), avec n pair, nous avons

$$(3)\qquad C_{2n} = \frac{(-1)^n 2^{2n}}{\sqrt{2\pi h}\,A_0^{2n}(h^2)}\, ce_{2n}\left(\frac{\pi}{2};\,h^2\right) ce_{2n}(0;\,h^2).$$

$A_0^{2n}(h^2)$ nous est donnée par [([2]), p. 141, form. (3)] :

$$(4)\qquad A_0^{2n}(h^2) \sim \frac{\sqrt{(2n)!}}{2^n (2\pi h)^{\frac{1}{4}}\, n!};$$

$ce_{2n}(\pi/2;\,h^2)$ par [([2]), p. 144, théorème 10 qui n'est valable que pour $z = \pi/2$] :

$$(5)\qquad ce_{2n}\left(\frac{\pi}{2};\,h^2\right) \sim (-1)^n \left(\frac{\pi h}{2}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{\sqrt{(2n)!}}{2^n n!}.$$

Pour $ce_{2n}(0;\,h^2)$, le calcul est plus compliqué [([4]), p. 342-345]. On obtient

$$(6)\qquad ce_{2n}(0;\,h^2) \sim (-1)^n 2^{3n+\frac{3}{2}} \frac{n!}{(2n)!} e^{-2h} h^n\, ce_{2n}\left(\frac{\pi}{2};\,h^2\right).$$

Finalement,

$$(7)\qquad C_{2n} \sim (2\pi h)^{\frac{1}{4}} \frac{2^{6n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} h^n e^{-2h}.$$

Les calculs sont assez analogues pour C_{2n+2}, S_{2n+1} et S_{2n+1}. Finalement, nous obtenons

$$(8) \qquad C_n \sim S_{n+1} \sim (2\pi h)^{\frac{1}{4}} \frac{2^{3n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{n!}} h^{\frac{n}{2}} e^{-2h}.$$

Considérons maintenant les fonctions $Mc_n^{(4)}$ et $Ms_n^{(4)}$. Soit d'abord $Mc_{2n}^{(4)}(z; h)$. Nous appliquons les deux formules suivantes, adaptées à nos notations [(3), p. 152, form. 1° et 2°] :

$$(9) \qquad Mc_{2n}^{(1)}(z; h) = \frac{(-1)^n 2}{\pi\, ce_{2n}(0; h^2)} \int_0^\infty \sin(2h \operatorname{ch} z \operatorname{ch} t)\, Ce_{2n}(t; h^2)\, dt,$$

valable quel que soit z réel;

$$(10) \qquad Mc_{2n}^{(2)}(z; h) = \frac{(-1)^{n+1} 2}{\pi\, ce_{2n}(0; h^2)} \int_0^\infty \cos(2h \operatorname{ch} z \operatorname{ch} t)\, Ce_{2n}(t; h^2)\, dt,$$

valable pour $z \geqq 0$.

Nous en déduisons :

$$(11) \qquad Mc_{2n}^{(4)}(z; h) = \frac{i(-1)^n 2}{\pi\, ce_{2n}(0; h^2)} \int_0^\infty e^{-i2h \operatorname{ch} z \operatorname{ch} t}\, Ce_{2n}(t; h^2)\, dt,$$

valable pour $z \geqq 0$.

$Ce_{2n}(t; h^2)$ nous est donnée asymptotiquement, $h \to +\infty$, par [(3), p. 116, form. (11')] :

$$(12) \qquad Ce_{2n}(t; h^2) \sim \frac{C_{2n}}{2^{2n-\frac{1}{2}}\sqrt{\operatorname{ch} t}} \cos\left[2h \operatorname{sh} t - (4n+1) \operatorname{arc\,tg}\left(\operatorname{th}\frac{t}{2}\right)\right].$$

Compte tenu de l'expression asymptotique de C_{2n}, donnée par (3) et les formules suivantes, il vient

$$(13) \qquad \frac{Ce_{2n}(t; h^2)}{ce_{2n}(0; h^2)} \sim \frac{1}{\sqrt{\operatorname{ch} t}} \cos\left[2h \operatorname{sh} t - (4n+1) \operatorname{arc\,tg}\left(\operatorname{th}\frac{t}{2}\right)\right],$$

$$(14) \qquad \begin{aligned} Mc_{2n}^{(4)}(z; h) \sim \frac{i}{\pi}(-1)^n \int_0^\infty \frac{dt}{\sqrt{\operatorname{ch} t}} e^{-i2h \operatorname{ch} z \operatorname{ch} t} \\ \times \Big\{ \exp\left[i2h \operatorname{sh} t - i(4n+1) \operatorname{arc\,tg}\left(\operatorname{th}\frac{t}{2}\right)\right] \\ + \exp\left[-i2h \operatorname{sh} t + i(4n+1) \operatorname{arc\,tg}\left(\operatorname{th}\frac{t}{2}\right)\right]\Big\}. \end{aligned}$$

Nous appliquons la méthode du col à cette intégrale. Elle contient deux exponentielles. Seule, la première possède un col à proximité du chemin d'intégration.

Posons :

$$(15) \qquad f(t) = -i2(\operatorname{ch} z \operatorname{ch} t - \operatorname{sh} t).$$

Nous avons :

$$(16) \qquad f'(t) = -i2(\operatorname{ch} z \operatorname{sh} t - \operatorname{ch} t), \qquad f''(t) = f(t).$$

$f'(t)$ s'annule en t', tel que

(17) $$\operatorname{th} t' = \frac{1}{\operatorname{ch} z}, \qquad f(t') = f''(t') = -i2\operatorname{sh} z.$$

L'axe réel fait, au col, l'angle $\theta = -\pi/4$, avec la direction de plus grande pente.

La formule connue de la méthode du col nous donne

(18) $$\mathrm{M}c_{2n}^{(4)}(z;\,h) \sim \frac{1}{\sqrt{\pi h \operatorname{ch} z}}\, e^{-i2h\operatorname{sh} z + i(4n+1)\operatorname{arc\,tg}\left(\operatorname{th}\frac{z}{2}\right)}.$$

Les calculs sont analogues pour $\mathrm{M}c_{2n+1}^{(4)}$, $\mathrm{M}s_{2n+1}^{(4)}$ et $\mathrm{M}s_{2n+2}^{(4)}$. D'une façon générale, nous avons

(19) $$\mathrm{M}c_n^{(4)}(z;\,h) = \frac{i^{n+1}2}{\pi c e_n(0;\,h^2)} \int_0^\infty e^{-i2h\operatorname{ch} z \operatorname{ch} t}\,\mathrm{C}e_n(t;\,h^2)\,dt,$$

(20) $$\mathrm{M}s_n^{(4)}(z;\,h) = -\frac{i^n 4h \operatorname{sh} z}{\pi s e'_n(0;\,h^2)} \int_0^\infty \operatorname{sh} t\, e^{-i2h\operatorname{ch} z \operatorname{ch} t}\,\mathrm{S}e_n(t;\,h^2)\,dt,$$

(21) $$\mathrm{M}s_{n+1}^{(4)}(z;\,h) \sim i\,\mathrm{M}c_n^{(4)}(z;\,h) \sim \frac{i}{\sqrt{\pi h \operatorname{ch} z}}\, e^{-i2h\operatorname{sh} z + i(2n+1)\operatorname{arc\,tg}\left(\operatorname{th}\frac{z}{2}\right)}.$$

La formule (21) peut être dérivée par rapport à z. Il résulte de (21) les deux expressions asymptotiques suivantes, $h \to +\infty$:

(22) $$\mathrm{M}c_n^{(1)}(z;\,h) \sim \frac{1}{\sqrt{\pi h \operatorname{ch} z}} \cos\left[2h\operatorname{sh} z - (2n+1)\operatorname{arc\,tg}\left(\operatorname{th}\frac{z}{2}\right)\right],$$

(23) $$\mathrm{M}s_{n+1}^{(1)}(z;\,h) \sim \frac{1}{\sqrt{\pi h \operatorname{ch} z}} \sin\left[2h\operatorname{sh} z - (2n+1)\operatorname{arc\,tg}\left(\operatorname{th}\frac{z}{2}\right)\right].$$

De ces deux formules et de (21), nous déduisons

(24) $$\begin{aligned}&\mathrm{M}c_n^{(1)}(z;\,h) - \frac{\mathrm{M}c_n^{(1)}(z_0;\,h)}{\mathrm{M}c_n^{(4)}(z_0;\,h)}\mathrm{M}c_n^{(4)}(z;\,h)\\ &\sim i\,\mathrm{M}s_{n+1}^{(1)}(z;\,h) - i\frac{\mathrm{M}s_{n+1}^{(1)}(z_0;\,h)}{\mathrm{M}s_{n+1}^{(4)}(z_0;\,h)}\mathrm{M}s_{n+1}^{(4)}(z;\,h)\\ &\sim \frac{1}{2\sqrt{\pi h \operatorname{ch} z}}\left[e^{i2h\operatorname{sh} z - i(2n+1)\operatorname{arc\,tg}\left(\operatorname{th}\frac{z}{2}\right)} - e^{-i2h(\operatorname{sh} z - 2\operatorname{sh} z_0)}\, e^{i(2n+1)\beta}\right],\end{aligned}$$

(25) $$\beta = \operatorname{arc\,tg}\frac{\operatorname{sh}\frac{z}{2} - \operatorname{sh} z_0 \operatorname{ch}\frac{z}{2}}{\operatorname{ch}\frac{z}{2} + \operatorname{sh} z_0 \operatorname{sh}\frac{z}{2}}.$$

De même,

(26) $$\begin{aligned}&\mathrm{M}c_n^{(1)}(z;\,h) - \frac{\mathrm{M}c_n^{(1)\prime}(z_0;\,h)}{\mathrm{M}c_n^{(4)\prime}(z_0;\,h)}\mathrm{M}c_n^{(4)}(z;\,h)\\ &\sim i\mathrm{M}s_{n+1}^{(1)}(z;\,h) - i\frac{\mathrm{M}s_{n+1}^{(1)\prime}(z_0;\,h)}{\mathrm{M}s_{n+1}^{(4)\prime}(z_0;\,h)}\mathrm{M}s_{n+1}^{(4)}(z;\,h)\\ &\sim \frac{1}{2\sqrt{\pi h \operatorname{ch} z}}\left[e^{i2h\operatorname{sh} z - i(2n+1)\operatorname{arc\,tg}\left(\operatorname{th}\frac{z}{2}\right)} + e^{-i2h(\operatorname{sh} z - 2\operatorname{sh} z_0) + i(2n+1)\beta}\right].\end{aligned}$$

(1), (2) et (8) ci-dessus nous donnent, d'autre part,

$$(27)\quad \begin{cases} c\,e_n(\alpha;\,h^2)\,c\,e_n(t;\,h^2) - s\,e_{n+1}(\alpha;\,h^2)\,s\,e_{n+1}(t;\,h^2) \\ \quad \sim \sqrt{2\pi h}\,\dfrac{2^{6n+2}\,h^n\,e^{-4h}}{n!\,\cos^{n+1}\alpha\,\cos^{n+1}t}\left[\cos^{2n+1}\left(\dfrac{\alpha}{2}+\dfrac{\pi}{4}\right)\sin^{2n+1}\left(\dfrac{t}{2}+\dfrac{\pi}{4}\right)\right. \\ \qquad\qquad \left. + \sin^{2n+1}\left(\dfrac{\alpha}{2}+\dfrac{\pi}{4}\right)\cos^{2n+1}\left(\dfrac{t}{2}+\dfrac{\pi}{2}\right)\right], \\ \qquad -\dfrac{\pi}{2}<\alpha<\dfrac{\pi}{2}, \qquad -\dfrac{\pi}{2}<t<\dfrac{\pi}{2}. \end{cases}$$

En reportant dans (5) de ([1]), nous obtenons

$$(28)\quad \begin{aligned} \frac{\mathrm{E}}{\mathrm{E}_0} &\sim \sqrt{\frac{2}{\operatorname{ch} z}}\,e^{-4h}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-i)^n\,2^{6n+2}\,h^n}{n!\,\cos^{n+1}\alpha\,\cos^{n+1}t} \\ &\times\left[\cos^{2n+1}\left(\frac{\alpha}{2}+\frac{\pi}{4}\right)\sin^{2n+1}\left(\frac{t}{2}+\frac{\pi}{4}\right)\right. \\ &\qquad \left. + \sin^{2n+1}\left(\frac{\alpha}{2}+\frac{\pi}{4}\right)\cos^{2n+1}\left(\frac{t}{2}+\frac{\pi}{4}\right)\right] \\ &\times\left[e^{i\,2h\operatorname{sh} z - i(2n+1)\operatorname{arc\,tg}\left(\operatorname{th}\frac{z}{2}\right)} - e^{-i\,2h(\operatorname{sh} z - 2\operatorname{sh} z_0) + i(2n+1)\beta}\right]. \end{aligned}$$

Pour H/H_0, polarisation verticale, la formule est la même, sauf que, dans le dernier crochet, le signe — devant la seconde exponentielle est à remplacer par le signe +.

La convergence de ces deux séries est encore très bonne, à cause de $n!$ au dénominateur.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4517.

([2]) J. Meixner et F. W. Schäfke, *Mathieusche Funktionen und Sphäroidfunktionen*, Springer, 1954.

([3]) R. Campbell, *Théorie générale de l'équation de Mathieu...*, Masson, Paris, 1955.

([4]) R. Sips, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 90, 1959, p. 340-368.

(Centre National d'Études des Télécommunications, 38-40, rue du Général-Leclerc, Issy-les-Moulineaux, Seine.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Évaluation de la limite supérieure des impulsions intervenant dans un état lié.* Note (*) de M. **Claude Bourrely**, présentée par M. Louis de Broglie.

Considérons la fonction d'onde approchée $\Phi(\vec{x})$ d'un état lié dans l'état S, d'énergie de liaison μ. On suppose que le comportement asymptotique de $\Phi(\vec{x})$ est proportionnel à $\exp(-\mu|x|)$, et désignons par $\hat{\Phi}(t)$ la transformée de Fourier de $\Phi(\vec{x})$.

Une nouvelle méthode établie par S. Mandelbrojt et J. Mandelbrojt [(1), (2)], permet de déterminer le « cut-off », ou coupure, qu'on peut introduire dans le support de la fonction $\hat{\Phi}(t)$.

A la fonction $\hat{\Phi}(t)$ on associe la fonction « modifiée » (2) $\hat{F}_M(t)$ égale à $\hat{\Phi}(t)$ pour $|t|<\delta$, pratiquement nulle pour $|t|>\delta$ (δ s'appelle le « cut-off » ou coupure) et satisfaisant de plus à l'inégalité

$$(\alpha) \qquad |F_M(x)| \leq A\exp(-\mu|x|).$$

On suppose de plus que la transformée de Fourier $\hat{F}_M(t)$ de $F_M(x)$ est normalisée dans L_2 par la relation

$$\| t\hat{F}_M(t)\|_2^2 = 2\pi.$$

L'étude mathématique [(1), (2)] montre que la condition (α) ne peut être satisfaite que si $\delta > \delta'$, δ' étant le point d'inflexion de la transformée de Fourier de la fonction

$$F_{a,\mu}(z) = \frac{\sin^2 az}{az^2}\prod_{n=1}^{\infty}\left(\sin\frac{\mu z}{n}\right)\frac{n}{\mu z},$$

a étant déterminé par la condition de normalisation

$$A\| t\hat{F}_{a,\mu}(t)\|_2 = \mu B_{\frac{a}{\mu}}\sqrt{2\pi}.$$

La constante de normalisation A s'exprime alors en fonction de la coupure.

Nous allons donner une évaluation approchée de cette coupure. Le calcul explicite de la transformée de Fourier $\hat{F}_{a,\mu}(t)$ n'a été effectué que dans l'approximation où le produit infini est remplacé par son premier facteur. La fonction $\hat{F}^{(1)}_{a,\mu}(t)$ est représentée par les deux graphiques ci-dessous, suivant la valeur de a par rapport à μ. (Dans tout ce qui suit μ sera un paramètre fixé.)

Le point d'inflexion δ' est situé à

$$t = \mu \quad \text{si} \quad 0 < a < \mu,$$
$$t = a \quad \text{si} \quad \mu < a.$$

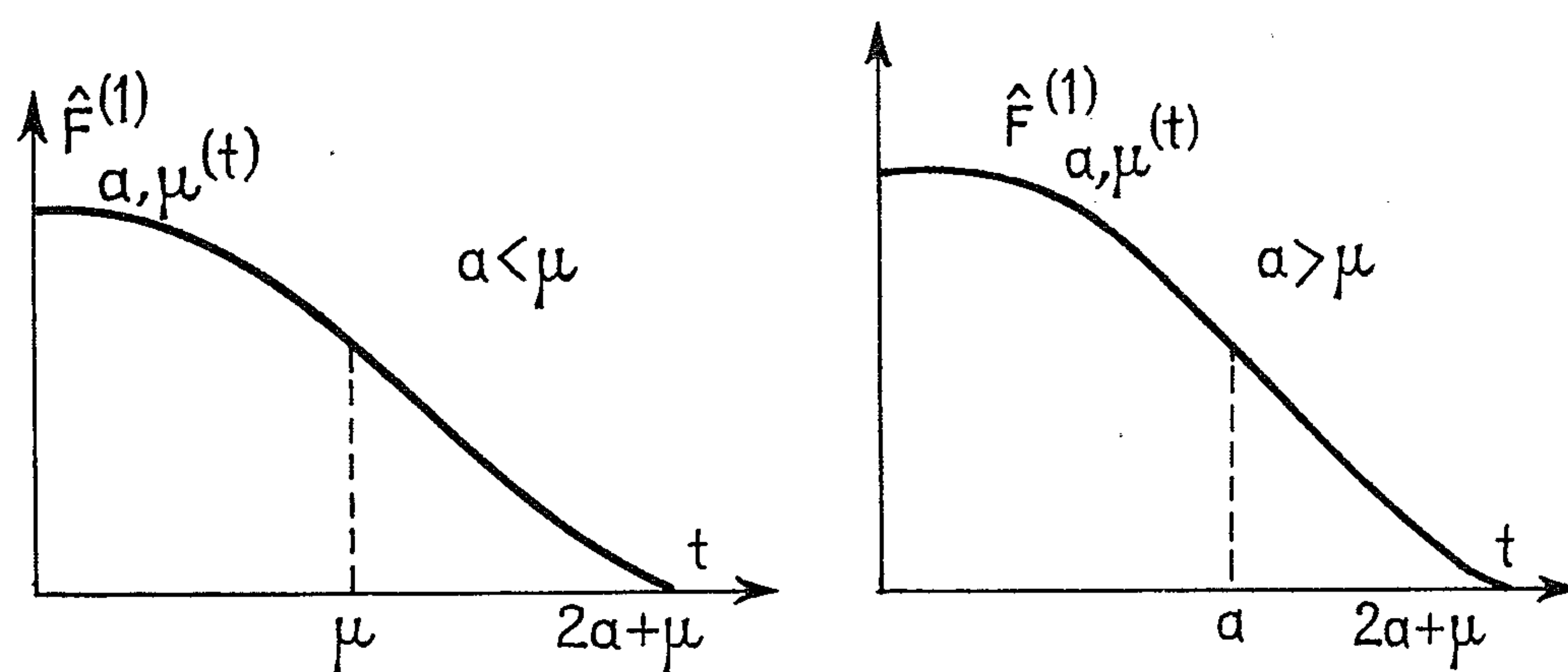


Fig. A.

Normalisation. — La constante de normalisation A (a, μ) est donnée par la relation

$$A(a, \mu) = \frac{2}{(2\pi)^{\frac{5}{2}}} \frac{a^3 \mu^2 e^p}{D(a, \mu)},$$

où p est donné [(2), éq. (5)], et D (a, μ) est un polynome de degré 7 en a et μ.

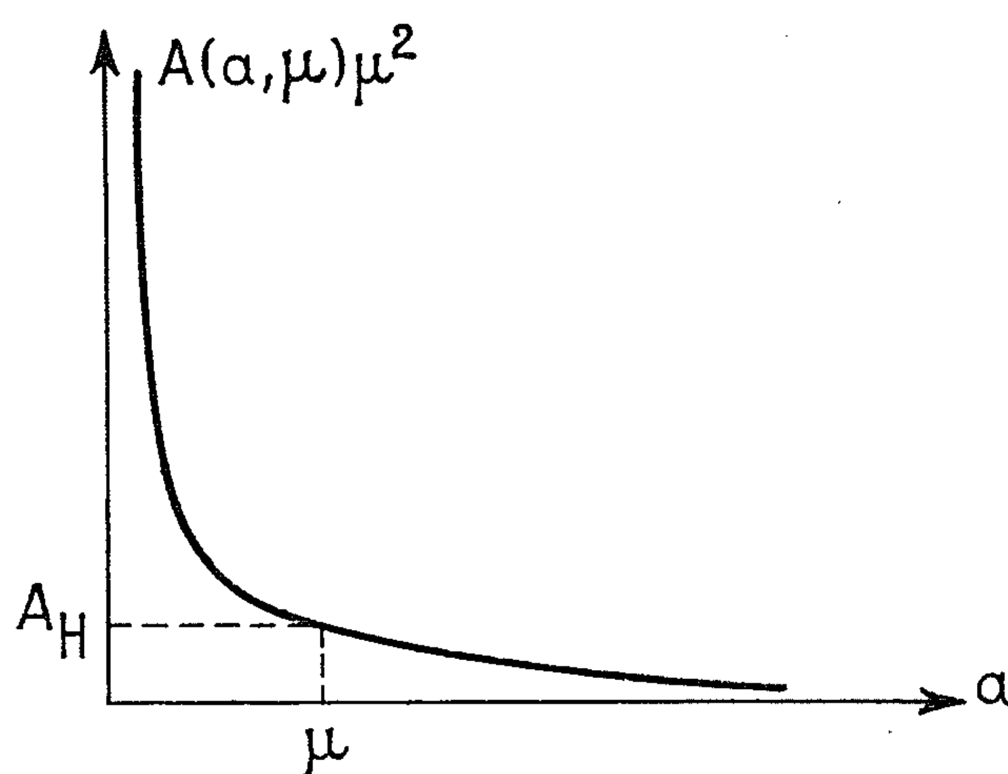


Fig. B.

Variation de la coupure en fonctionde A. — Nous pouvons déduire des résultats précédents que dans l'intervalle o, A_H : δ est donné par la variation de a en fonction de A; et pour $A > A_H$: δ prend la valeur constante μ,

qui est la valeur qu'on aurait obtenu en utilisant la relation d'incertitude de Heisenberg.

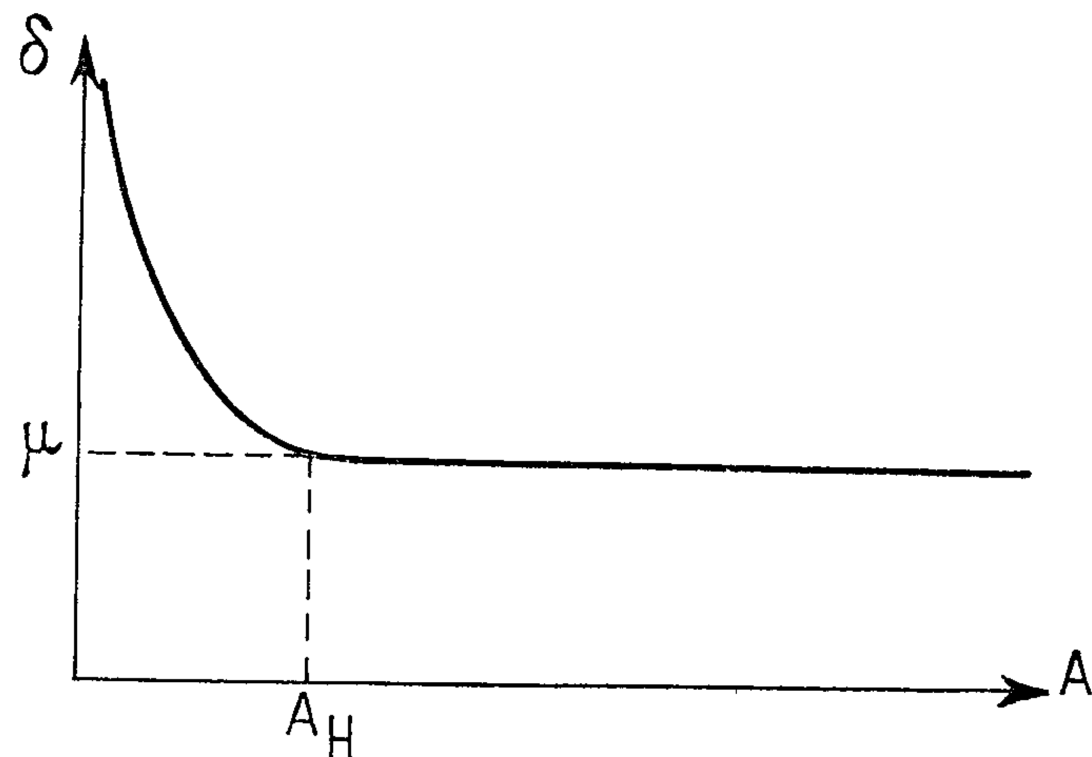


Fig. C.

Procédé pour déterminer la coupure. — Supposons qu'on impose à la fonction $\hat{\Phi}(t)$ une condition de normalisation du type suivant :

$$A^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |\hat{\Phi}^2(t)|\, dt = 1.$$

Supposons que cette intégrale diverge. Remplaçons alors l'axe réel qui constitue le support de la fonction par un support fini $(-\delta, \delta)$; δ devient ainsi une fonction de A, soit $\delta(A)$. Si l'on trace sur le graphique précédent cette fonction $\delta(A)$, l'intersection des deux courbes (si elle existe) détermine la coupure.

Résultats numériques donnant $A(a, \mu)\mu^2$ *en fonction de* $\frac{a}{\mu}$ *compris entre* 0,09 *et* 3.

$\frac{a}{\mu}$.	$A(a, \mu)\mu^2$.	$\frac{a}{\mu}$.	$A(a, \mu)\mu^2$.
0,09	438,59	0,7	4,47
0,1	344,75	0,9	4,24
0,12	225,16	1,0	1,76
0,14	157,67	1,1	1,37
0,17	107,95	1,2	1,08
0,2	72,31	1,4	0,715
0,3	29,34	1,5	0,592
0,4	15,88	1,6	0,458
0,5	9,67	2	0,324
0,6	5,77	3	0,143

(*) Séance du 19 octobre 1964.

(1) S. Mandelbrojt et J. Mandelbrojt, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1173.

(2) S. Mandelbrojt et J. Mandelbrojt, *J. Math. Phys.* (sous presse).

(*Physique théorique, Faculté des Sciences, Place Victor-Hugo, Marseille,* 3e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Fusion de deux corpuscules de spin 1/2 de masses propres quelconques.* Note (*) de M. **Thiounn Mumm**, présentée par M. Louis de Broglie.

Soient deux corpuscules C_1 et C_2 de masses propres respectivement m_1 et m_2, et ayant pour équations E_1 et E_2 ci-dessous :

$$(E_l)\quad \begin{cases} k_l\varphi_{l1} = (\partial_1 + i\partial_2)\,\varphi_{l3} - (\partial_3 - \partial_4)\,\varphi_{l4}, \\ k_l\varphi_{l2} = -(\partial_3 + \partial_4)\,\varphi_{l3} - (\partial_1 - i\partial_2)\,\varphi_{l4}, \\ k_l\varphi_{l3} = (\partial_1 - i\partial_2)\,\varphi_{l1} - (\partial_1 - \partial_4)\,\varphi_{l2}, \\ k_l\varphi_{l4} = -(\partial_3 + \partial_4)\,\varphi_{l1} - (\partial_1 + i\partial_2)\,\varphi_{l2} \\ \left(l = 1, 2;\ k_l = \dfrac{2\pi}{h} m_l c;\ c = 1\right). \end{cases}$$

Nous utilisons les coordonnées de l'espace temps réels ordinaires : $x^1 = x$, $x^2 = y$, $x^3 = z$, $x^4 = t$; dans ce qui suit les indices en lettres grecques peuvent varier de 1 à 4.

Pour que la fusion de deux corpuscules C_1 et C_2 soit possible, il faut naturellement qu'elles parcourent la même trajectoire Γ et se trouvent à l'instant t au même point M de Γ avec la même vitesse v. C'est-à-dire qu'il est nécessaire que les deux spineurs $\varphi_{1\sigma}$ et $\varphi_{2\sigma}$ qui représentent les deux corpuscules C_1 et C_2, obéissent séparément au théorème de guidage de M. Louis de Broglie pour les corpuscules de spin 1/2. Nous devons donc avoir les relations suivantes, γ^σ étant les matrices de von Neuman correspondant aux équations E_l :

$$(1)\qquad j_l^\sigma = -\,\bar{\varphi}_l\gamma^4\gamma^\sigma\varphi_l = \rho_l v^\sigma,$$

où v^1, v^2, v^3 sont les composantes ordinaires de la vitesse et $v^4 = 1$.

Avec les matrices γ^σ que nous avons choisies il est facile de montrer que les équations (1) exigent que nous ayons

$$(2)\qquad \begin{cases} \varphi_{l1} = \dfrac{e^{i\delta_l}}{\sqrt{1 - v^2}}\left[(v^1 + iv^2)\,\varphi_{l3} - (1 + v^3)\,\varphi_{l4}\right], \\ \varphi_{l2} = \dfrac{e^{i\delta_l}}{\sqrt{1 - v^2}}\left[(1 - v^3)\,\varphi_{l3} - (v_1 - iv_2)\,\varphi_{l4}\right], \end{cases}$$

où δ_l est une fonction arbitraire des x^σ.

Il est facile de vérifier immédiatement que les solutions : onde plane obéissent aux relations (2) avec $e^{i\delta_l} = -i$.

Appliquons maintenant la théorie de la fusion de M. Louis de Broglie [1].

Soit Φ la matrice de composantes

$$(3)\qquad \Phi_{\alpha\beta} = \varphi_{1\alpha}\varphi_{2\beta},$$

où les $\varphi_{l\tau}$ sont les solutions de E_l satisfaisant aux conditions (2). Nous

devons déterminer une matrice Γ qui est ici

$$\Gamma = i\gamma^1\gamma^3.$$

Puis, si nous désignons par γ_a, l'une des 16 matrices distinctes obtenues à partir des γ^σ, nous faisons la décomposition suivante :

$$\Phi\Gamma = \sum_1^{16} \Phi_a \gamma_a. \tag{4}$$

Puis nous prenons pour potentiel vecteur à quatre dimensions de la particule P, résultat de la fusion des corpuscules C_1 et C_2, les coefficients des matrices γ^σ de von Neuman elles-mêmes dans la décomposition (4) multipliés par un certain coefficient et nous trouvons

$$\left\{\begin{array}{ll} A^1 = & \alpha[\varphi_{11}\varphi_{24} + \varphi_{14}\varphi_{21} + \varphi_{12}\varphi_{23} + \varphi_{13}\varphi_{22}], \\ A^2 = & -i\alpha[\varphi_{11}\varphi_{24} + \varphi_{14}\varphi_{21} - \varphi_{12}\varphi_{23} - \varphi_{13}\varphi_{22}], \\ A^3 = & \alpha[\varphi_{11}\varphi_{23} + \varphi_{13}\varphi_{21} - \varphi_{12}\varphi_{24} - \varphi_{14}\varphi_{22}], \\ A^4 = & \alpha[\varphi_{11}\varphi_{23} + \varphi_{13}\varphi_{21} - \varphi_{12}\varphi_{24} + \varphi_{14}\varphi_{22}], \end{array}\right. \tag{5}$$

où $\alpha = ih/16\pi\sqrt{m_0}$, m_0 étant la masse propre de la particule P qui n'est pas nécessairement la somme des masses des corpuscules C_1 et C_2 comme nous l'avons vu dans une Note récente au sujet de la fusion de deux corpuscules ayant des fonctions d'onde scalaires.

Remarquons tout de suite que nous retrouvons facilement les résultats de D. K. Sen [2], comme cas particulier de (5). En effet, si $k_1 = k_2 = 0$, nous avons la solution de E_2

$$\varphi_{21} = \varphi_{23} = \varphi_{24} = 0, \qquad \varphi_{22} = \frac{1}{\alpha} = \text{Cte}. \tag{6}$$

Alors (5) devient

$$A^1 = \varphi_{13}, \qquad A^2 = i\varphi_{13}, \qquad A^3 = -\varphi_{14} \qquad \text{et} \qquad A^4 = \varphi_{14} \tag{7}$$

et nous retrouvons bien les composantes du potentiel vecteur proposées arbitrairement par D. K. Sen.

Il est aussi facile de vérifier que le tenseur électromagnétique calculé à partir de (7) est self-dual à cause de E_1.

En ce qui concerne le tenseur anti-self-dual, il suffit de remarquer que nous devons permuter les coordonnées 1 et 3 dans ce qui précède, mais il revient au même de faire un retournement de la seule coordonnée 2 et nous trouvons

$$A^1 = \varphi_{13}, \qquad A^2 = -i\varphi_{13}, \qquad A^3 = -\varphi_{14} \qquad \text{et} \qquad A^4 = \varphi_{14}. \tag{8}$$

C'est ce que nous obtenons à partir de (5) en y subtituant la solution

$$\varphi_{21} = \varphi_{22} = \varphi_{23} = 0, \qquad \varphi_{24} = \frac{1}{\alpha} = \text{Cte}.$$

Mais dans le cas où k_1 et k_2 sont différents de zéro, nous pouvons démontrer sans grandes difficultés, qu'il n'est plus possible de décomposer les potentiels A^σ donnés par (5) en deux termes correspondant respectivement aux tenseurs électromagnétiques self-dual et anti-self-dual.

Étude de la condition supplémentaire de Lorentz concernant la jauge. — D'après (5) et en tenant compte des équations E_1 et E_2, nous trouvons

$$J = \partial_\sigma A^\sigma = \alpha (k_1 - k_2) [\varphi_{11}\varphi_{22} - \varphi_{12}\varphi_{21} + \varphi_{24}\varphi_{13} - \varphi_{23}\varphi_{14}]. \tag{9}$$

Donc J peut être différent de zéro si $k_1 \neq k_2$, mais si nous remplaçons dans (9), φ_{l1} et φ_{l2} par leurs valeurs tirées de (2), nous trouvons que $J = 0$ si

$$e^{i(\delta_1 + \delta_2)} + 1 = 0. \tag{10}$$

Nous vérifions facilement que la relation (10) est vérifiée dans le cas des solutions onde plane.

Ainsi le théorème de guidage de M. Louis de Broglie dans le cas des équations de Dirac est intimement lié à la théorie de la fusion de deux corpuscules de spin 1/2.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

(1) *Théorie générale des particules à spin, méthode de fusion*, Gauthier-Villars, Paris, 1954, p. 107 et suiv.

(2) *Nuovo Cimento*, 31, n° 3, p. 660.

(28, *rue de Penthièvre, Sceaux, Seine.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Calcul de la constante de Verdet de la molécule d'hydrogène.* Note (*) de MM. **Pierre Smet** et **Jacques Tillieu**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Dans une série de Notes précédentes, désignées par I ([1]), II ([2]) et III ([3]), nous avons établi les expressions quantiques des grandeurs moléculaires η [formule (III.7)] et ξ [formule (III.8)] intervenant dans le calcul de la constante de Verdet, soit ([4])

$$(1)\qquad V = -\frac{2\pi N\omega^2}{c}\left[\eta\frac{(n^2+2)^2}{9n}+\xi n\right],$$

(où n désigne l'indice de réfraction, ω est la pulsation de l'onde incidente et $N = \mathcal{N}/v_m$ représente le nombre de molécules par unité de volume).

η et ξ font intervenir huit fonctions vectorielles, notées $\vec{F}_1^\varepsilon$, $\overrightarrow{F}_2^\varepsilon$, $\vec{T}_1^\varepsilon$ et $\overrightarrow{T}_2^\varepsilon$ (avec $\varepsilon = \pm 1$). Une étude plus poussée a montré, d'une part qu'il est possible d'éliminer les fonctions $\vec{T}_1^\varepsilon$ et $\overrightarrow{T}_2^\varepsilon$ [ce résultat est à rapprocher d'un résultat général valable pour les perturbations indépendantes du temps ([5])], et d'autre part, qu'il est commode d'introduire de nouvelles fonctions $\vec{f}_1^\varepsilon$ et $\overrightarrow{f}_2^\varepsilon$ par les relations

$$(2)\qquad \vec{f}_1^\varepsilon = \frac{i\varepsilon c}{\omega}\left[\vec{F}_1^\varepsilon - \frac{i\vec{P}}{\hbar c}\right],$$

$$(3)\qquad \overrightarrow{f}_1^\varepsilon = i\varepsilon\overrightarrow{F}_2^\varepsilon$$

(ce changement est lié à une transformation de jauge).

Ces fonctions vérifient les équations

$$(4)\qquad -\hbar\varepsilon\omega\vec{f}_1^\varepsilon\psi_0^{(0)} + \frac{\hbar^2}{2m}\psi_0^{(0)}\Delta\vec{f}_1^\varepsilon + \frac{\hbar^2}{m}\sum_{u=x,y,z}\frac{\partial\vec{f}_1^\varepsilon}{\partial u}\frac{\partial\psi_0^{(0)}}{\partial u} + \vec{P}\psi_0^{(0)} = 0,$$

$$(5)\qquad -\hbar\varepsilon\omega\overrightarrow{f}_2^\varepsilon\psi_0^{(0)} + \frac{\hbar^2}{2m}\psi_0^{(0)}\Delta\overrightarrow{f}_2^\varepsilon + \frac{\hbar^2}{m}\sum_{u=x,y,z}\frac{\partial\overrightarrow{f}_2^\varepsilon}{\partial u}\frac{\partial\psi_0^{(0)}}{\partial u} + \overrightarrow{M}^{(0)}\psi_0^{(0)} = 0.$$

Dans ces conditions, les expressions de η et ξ deviennent :

$$(6)\qquad \eta = \frac{1}{3\omega}\,\mathrm{Im}\left\langle\psi_0^{(0)}\middle|\vec{P}.\left[\left(\vec{f}_1^+ - \vec{f}_1^-\right)\wedge\overrightarrow{G}^\star\right]\middle|\psi_0^{(0)}\right\rangle$$
$$- \frac{1}{6\omega}\,\mathrm{Im}\left[\left\langle\psi_0^{(0)}\middle|\vec{f}_1^{+\star}.\left(\overrightarrow{M}^{(0)}\wedge\vec{f}_1^+\middle|\psi_0^{(0)}\right\rangle\right) - \left\langle\psi_0^{(0)}\middle|\vec{f}_1^{-\star}.\left(\overrightarrow{M}^{(0)}\wedge\vec{f}_1^-\middle|\psi_0^{(0)}\right\rangle\right)\right],$$

$$(7)\qquad \xi = \frac{1}{3\omega}\,\mathrm{Im}\left\langle\psi_0^{(0)}\middle|\overrightarrow{G}^\star.\left[\overrightarrow{M}^{(0)}\wedge\left(\overrightarrow{f}_2^+ - \overrightarrow{f}_2^-\right)\middle|\psi_0^{(0)}\right\rangle\right]$$
$$- \frac{1}{6\omega}\,\mathrm{Im}\left[\left\langle\psi_0^{(0)}\middle|\overrightarrow{f}_2^{+\star}.\left(\overrightarrow{M}^{(0)}\wedge\overrightarrow{f}_2^+\middle|\psi_0^{(0)}\right\rangle\right) - \left\langle\psi_0^{(0)}\middle|\overrightarrow{f}_2^{-\star}.\left(\overrightarrow{M}^{(0)}\wedge\overrightarrow{f}_2^-\middle|\psi_0^{(0)}\right\rangle\right)\right].$$

En outre, comme dans le cas d'une perturbation statique [6] il est facile de voir que les quantités η et ξ sont additives par rapport aux différents électrons, lorsque la fonction $\psi_0^{(0)}$ est prise sous forme d'un produit simple d'orbitales moléculaires.

2. Nous allons utiliser les expressions (6) et (7) pour calculer la constante de Verdet de la molécule H_2. Ce calcul n'est possible que de manière approchée. Nous choisissons pour $\psi_0^{(0)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ un produit simple d'orbitales moléculaires L.C.A.O $\varphi_0^{(0)}(\vec{r})$ du type (voir *fig.*)

$$\varphi_0^{(0)}(\vec{r}) = \mathrm{N}[\exp(-\alpha r_{\mathrm{A}}) + \exp(-\alpha r_{\mathrm{B}})] \tag{8}$$

Des considérations de symétrie conduisent à prendre les formes approchées suivantes pour les fonctions monoélectroniques du premier ordre

$$f_{1x}^{\varepsilon} = a_1^{\varepsilon} x + d_1^{\varepsilon} x z^2, \tag{9.1}$$

$$f_{1y}^{\varepsilon} = a_1^{\varepsilon} y + d_1^{\varepsilon} y z^2, \tag{9.2}$$

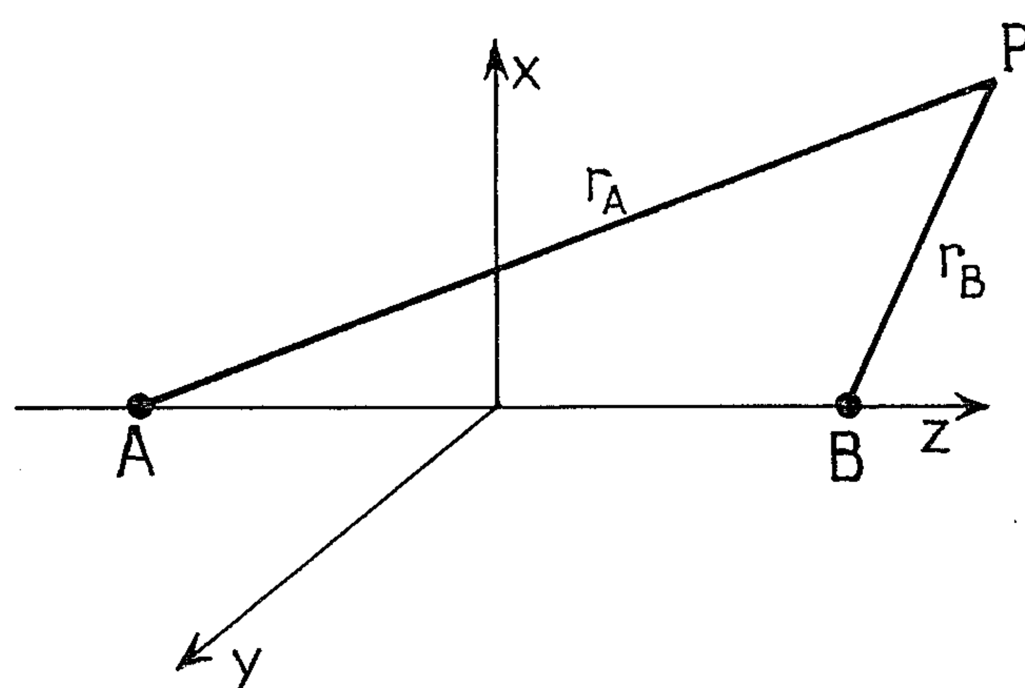
$$f_{1z}^{\varepsilon} = a_{1z}^{\varepsilon} z + d_{1z}^{\varepsilon} z (x^2 + y^2), \tag{9.3}$$

$$f_{2x}^{\varepsilon} = -i a_2^{\varepsilon} y z, \tag{10.1}$$

$$f_{2y}^{\varepsilon} = +i a_2^{\varepsilon} x z, \tag{10.2}$$

$$f_{2z}^{\varepsilon} = 0. \tag{10.3}$$

Il convient de remarquer que les transformations effectuées ci-dessus entraînent que les différents paramètres, a_1^{ε}, d_1^{ε}, a_{1z}^{ε}, d_{1z}^{ε}, a_2^{ε} de (9) et (10) doivent être déterminés par un calcul de variation portant sur des quantités



(distance internucléaire : AB = R).

du premier ordre (par rapport au développement des moments suivant les puissances des champs appliqués), soit la polarisabilité électrique dynamique (exprimés à l'aide des quantités monoélectroniques [7]

$$\vec{\vec{\alpha}}(\omega) = 4\left\langle \psi_0^{(0)} \middle| \vec{\mathrm{P}} \otimes (\vec{f}_1^{+} + \vec{f}_1^{-}) \middle| \psi_0^{(0)} \right\rangle - 2\hbar\omega \left\langle \psi_0^{(0)} \middle| \vec{f}_1^{+} \otimes \vec{f}_1^{+} - \vec{f}_1^{-} \otimes \vec{f}_1^{-} \middle| \psi_0^{(0)} \right\rangle - \frac{\hbar^2}{m} \left\langle \psi_0^{(0)} \middle| \sum_{u=x,y,z} \left(\frac{\partial \vec{f}_1^{+}}{\partial u} \otimes \frac{\partial \vec{f}_1^{+}}{\partial u} + \frac{\partial \vec{f}_1^{-}}{\partial u} \otimes \frac{\partial \vec{f}_1^{-}}{\partial u} \right) \middle| \psi_0^{(0)} \right\rangle \tag{11}$$

et la susceptibilité magnétique dynamique

$$\vec{\vec{\chi}}(\omega) = -4\left\langle \psi_0^{(0)} \middle| \left(\overrightarrow{f_2^+} + \overrightarrow{f_2^-}\right) \otimes \overrightarrow{M^{(0)}} \middle| \psi_0^{(0)} \right\rangle + 2\hbar\omega \left\langle \psi_0^{(0)} \middle| \overrightarrow{f_2^+} \otimes \overrightarrow{f_2^+} - \overrightarrow{f_2^-} \otimes \overrightarrow{f_2^-} \middle| \psi_0^{(0)} \right\rangle + \frac{\hbar^2}{m} \left\langle \psi_0^{(0)} \middle| \sum_{u=x,y,z} \left(\frac{\partial \overrightarrow{f_2^+}}{\partial u} \otimes \frac{\partial \overrightarrow{f_2^+}}{\partial u} + \frac{\partial \overrightarrow{f_2^-}}{\partial u} \otimes \frac{\partial \overrightarrow{f_2^-}}{\partial u} \right) \middle| \psi_0^{(0)} \right\rangle \tag{12}$$

et non sur η et ξ qui sont des quantités du deuxième ordre.

Les valeurs des paramètres ainsi obtenues sont portées dans les expressions (6) et (7).

Nous nous bornons à un seul paramètre pour les fonctions $\overrightarrow{f_2^\varepsilon}$ car la quantité ξ sera négligeable; quant à la fonction $\overrightarrow{G}$ [qui n'est autre que $\overrightarrow{f_2^\varepsilon}(\omega = 0)$], nous prenons la forme à un paramètre qui a donné de bons résultats dans le calcul des susceptibilités statiques ([8]).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous, où les grandeurs η et ξ sont données en unités atomiques. La constante de Verdet exprimée en minutes.gauss^{-1}.cm^{-1} est calculée pour les conditions normales de température et de pression.

	Orbitales moléculaires L. C. A. O.				Calcul par la théorie classique ([11]).	Résultat expérimental ([12]).
$\psi_0^{(0)}$.	Paramètres de Pauling et Wilson ([9]).			Paramètres de Coulson ([10]).		
R (Å)	0,73		0,76	0,732	–	–
$\alpha . a_0$	1,193		1,166	1,197	–	–
λ (Å)	5 460	5 780	5 780	5 780	5 780	5 780
ξ	$\simeq 10^{-10}$	$\simeq 10^{-10}$	$\simeq 10^{-10}$	$\simeq 10^{-10}$	–	–
Un paramètre. η	0,124	0,124	0,153	0,121	–	–
Un paramètre. V	$5,99.10^{-6}$	$5,32.10^{-6}$	$6,56.10^{-6}$	$5,21.10^{-6}$	–	$6,29.10^{-6}$
Un paramètre. $[\Omega]_M$	$3,90.10^{-5}$	$3,47.10^{-5}$	$4,28.10^{-5}$	$3,40.10^{-5}$	$3,05.10^{-5}$	$4,1.10^{-5}$
Deux paramètres. η	–	0,137	0,169	–	–	–
Deux paramètres. V	–	$5,87.10^{-6}$	$7,24.20^{-6}$	–	–	–
Deux paramètres. $[\Omega]_M$	–	$3,83.10^{-5}$	$4,72.10^{-5}$	–	–	–

Nous avons également indiqué la valeur de la rotativité moléculaire exprimée en radians.gauss^{-1}.cm^2 et définie par

$$[\Omega]_M = \frac{2\pi \mathcal{N} \omega^2}{c} \eta. \tag{13}$$

Le rapport des constantes de Verdet, calculées pour les longueurs d'onde $\lambda = 5\,780$ Å et $5\,460$ Å, soit $V_{5460}/V_{5780} = 1,126$ est proche de la valeur expérimentale 1,12 ([13]).

Il est intéressant de remarquer que la quantité ξ est tout à fait négligeable, conformément à un résultat annoncé par Groenewege ([4]).

On constate enfin que l'accord avec la valeur expérimentale est assez bon et variable naturellement suivant la fonction non perturbée $\psi_0^{(0)}$ utilisée.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) A. Crémieu, P. Smet et J. Tillieu, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 843.
(2) P. Smet et J. Tillieu, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3123.
(3) P. Smet et J. Tillieu, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3319.
(4) M. P. Groenewege, *Mol. Phys.*, 5, 1962, p. 541.
(5) F. Dupont-Bourdelet, J. Tillieu et J. Guy, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 776.
(6) F. Dupont-Bourdelet, J. Tillieu et J. Guy, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 9.
(7) M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 880.
(8) J. Tillieu, *Annales de Phys.*, 2, 1957, p. 631.
(9) L. Pauling et E. B. Wilson, *Introduction to quantum mechanics*, Mc Graw-Hill, New York, 1935, p. 349.
(10) C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1937, p. 1479.
(11) R. de Mallemann, *Annales de Phys.*, 17, 1942, p. 360.
(12) R. de Mallemann, *Constantes sélectionnées*, Hermann, Paris, 1951.
(13) M. P. Gabiano, *Annales de Phys.*, 20, 1933, p. 68.

(Département de Physique de la Faculté des Sciences, 50, rue Gauthier-de-Châtillon, Lille, Nord.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Les diffusions élastiques des neutrinos et la structure du photon.* Note (*) de M. **Bernard Jouvet**, présentée par M. Francis Perrin.

Admettant l'hypothèse de l'interaction universelle courant-courant, nous démontrons que la mesure des interactions élastiques des neutrinos :

1° permet de déterminer si le photon est une particule composée;

2° pourrait indiquer l'existence d'autres leptons que e et μ;

3° apporterait, soit l'indication d'une interaction anormale des μ, soit une information essentielle pour le calcul de la constante Z_3 du photon.

La conception suivant laquelle le photon serait une particule formée d'une paire neutrino-antineutrino, ce qui expliquerait sa masse et son spin, a été développée par L. de Broglie [1]. Elle suggère que la structure composée du photon pourrait éventuellement se manifester dans l'étude des interactions des neutrinos avec les photons et donc avec les particules chargées qui en sont la source.

Dans la théorie électro-neutrinienne du photon [2], les interactions des neutrinos entre eux et avec les électrons résultent de la donnée d'un couplage vectoriel de Fermi entre les électrons et les neutrinos. La constante de structure fine que cette théorie explique qualitativement est déterminée par l'équation, non encore résolue, $Z_3(\alpha) = 0$, qui exprime l'annulation de la constante de renormalisation du champ de photon [3]. Les théories électroniques du photon conduisent aussi à cette relation [4] qu'on peut considérer comme caractéristique de la nature composée du photon.

La théorie électro-neutrinienne prévoit de plus que les interactions observables entre les neutrinos et les électrons s'annulent lorsque la masse du photon ainsi composé s'annule [2]. Cette propriété est tout à fait analogue à l'annulation du facteur de forme isovectoriel des nucléons lorsque le méson vectoriel ρ^0 est composé, et que sa masse tend vers zéro [5].

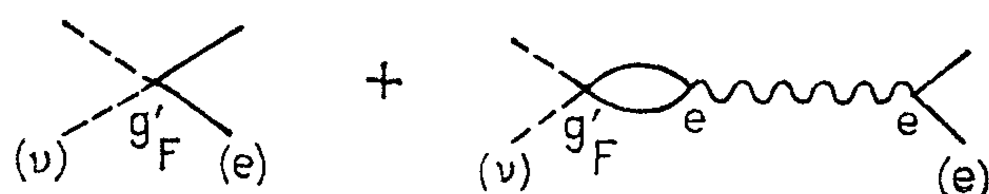
1. On peut montrer que cette propriété est caractéristique des théories dans lesquelles le photon, s'il est supposé n'être couplé qu'avec les électrons, est aussi composé.

Supposons en effet l'existence d'un couplage vectoriel de Fermi entre les neutrinos et les électrons tel qu'il résulte de la théorie de l'interaction universelle courant-courant [6] :

$$(1)\quad g'_F[(\bar{e}\gamma'_\lambda e)(\bar{\nu}_e\gamma'_\lambda \nu_e) + (\bar{\mu}\gamma'_\lambda \mu)(\bar{\nu}_\mu\gamma'_\lambda \nu_\mu)]; \qquad g'_F = \frac{0,3}{\sqrt{2}}\frac{10^{-11}}{m_e^2}; \qquad \gamma'_\lambda = \gamma_\lambda(1+\gamma_5)$$

et négligeons pour l'instant les ν_μ et les muons.

L'interaction vectorielle observable entre e et ν, représentée par les graphes



peut alors s'écrire, en négligeant les très petits termes de Uehling de polarisation du vide,

$$[e\nu(q^2)]_V = g'_F + e^2 g'_F \frac{A_e - B_e q^2}{q^2 + \mu^2},$$

μ est la masse du photon, $B_e = \int_{4m_e^2} [\sigma_e(a)/a]\, da$, où $\sigma_e(a)$ est une fonction de poids observable, que l'on sait être $\approx (1/12\pi^2)$ pour $a \lesssim O(m_\pi^2)$.

La constante A_e est, selon la formulation qu'on emploie pour expliciter l'invariance de jauge, soit identiquement nulle, soit donnée par $\int_{4m_e^2} \sigma_e(a)\, da$.

L'hypothèse suivant laquelle les électrons sont les seules particules chargées à interagir avec le photon permet d'exprimer le paramètre d'élémentarité $Z \equiv Z_3$, qui est tel que $0 \leqq Z \leqq 1$, sous la forme $Z = 1 - e^2 B_e$; on a donc

$$[e\nu(q^2)]_V = \frac{g'_F Z q^2}{q^2+\mu^2} + \frac{\mu^2 g'_F}{q^2+\mu^2} + \frac{g'_F e^2 A_e}{q^2+\mu^2} \underset{\mu^2 \to 0}{\longrightarrow} g'_F Z + \frac{g'_F e^2 A_e}{q^2}.$$

La constante $\varepsilon \equiv e A_e g'_F$ est la charge électrique des neutrinos induite par les électrons, tandis que $g'_F Z$ est la constante d'interaction de Fermi vectorielle observable entre électron et neutrino, qui s'annule si le photon est composé. Les limites expérimentales ([7]) sur ε montrent qu'on doit choisir la solution $A_e \equiv 0$; par ailleurs, les mesures ([8]) sur l'interaction $e - \nu$ indiquent seulement $g'_F Z \lesssim 4 g'_F$ ce qui ne limite pas Z.

2. Tenons maintenant compte, d'une part des couplages ([1]) des deux leptons e et μ avec les deux neutrinos ν_e et ν_μ, et d'autre part du fait que toutes les particules chargées (leptons, mésons, baryons) interviennent dans la structure des interactions. Les interactions vectorielles observables des neutrinos avec les particules chargées e, μ et P qui désigne le proton ou n'importe quel méson ou baryons chargé s'écrivent alors

$$(2)\quad \begin{cases} (\mu\nu_e)_V = -(P\nu_e)_V = g'_F \dfrac{e^2}{q^2}(\overline{A}_e - q^2\overline{B}_e); & (e\nu_e)_V = g'_F + (\mu\nu_e)_V; \\ (e\nu_\mu)_V = -(P\nu_\mu)_V = g'_F \dfrac{e^2}{q^2}(\overline{A}_\mu - q^2\overline{B}_\mu); & (\mu\nu_\mu)_V = g'_F + (e\nu_\mu)_V; \end{cases}$$

tandis que

$$Z = 1 - e^2(\overline{B}_e + \overline{B}_\mu + \overline{B}_0 + \overline{B}_1),$$

les constantes $\overline{A}_e$, $\overline{B}_e$, $\overline{A}_\mu$, $\overline{B}_\mu$, $\overline{B}_0$ et $\overline{B}_1$ étant reliées aux termes de polarisation du vide produits respectivement par les courants d'électrons, de muons et par les courants d'isospin 0 ou 1.

Les limites expérimentales ([7]) de diffusion de ν_e et de ν_μ impliquent comme précédemment $\overline{A}_e \equiv 0$ tandis que l'annulation de $\overline{A}_\mu$ ne résulte que de limites astrophysiques qui supposent une masse de ν_μ inférieure aux limites données jusqu'à présent.

Comme dans la référence ([5]), on peut déduire des données expérimentales sur les facteurs de forme isovectoriels la constante $\overline{B}_1$ qui intervient dans l'élément de matrice de transition photon-ρ_0; elle satisfait la relation $\overline{B}_1\gamma_\rho^2 \approx 1$, γ_ρ étant la constante de couplage du méson ρ avec les courants isovectoriels. $\overline{B}_1$ ne diffère de la constante [—B(o)] définie dans ([8]) que par des corrections électromagnétiques. Si, comme nous l'avons implicitement admis dans ([5]), celles-ci sont effectivement négligeables, cette relation indique que le méson ρ^0 est une particule composée.

L'invariance sous le groupe SU(3) qui relie les propriétés du méson composé ρ_0 à celles du méson φ_0, qui lui aussi devrait être composé, entraîne pareillement $3\overline{B}_0\gamma_\rho^2 = O(1)$; on a donc $e^2(\overline{B}_0 + \overline{B}_1) = O(\alpha)$, en prenant $\gamma_\rho^2/4\pi \approx 2$.

S'il est vrai que Z s'annule, les particules en interaction forte jouent donc, comme l'a pressenti Landau ([9]), un rôle négligeable dans la structure du photon.

En posant $\overline{B}_\mu/\overline{B}_e = x$ les interactions observables des neutrinos ν_e et ν_μ avec les particules chargées s'écrivent finalement (A et V désignant les couplages axial et vectoriel des particules chargées avec le courant des neutrinos à deux composantes)

$$(3)\quad \begin{cases} (e\nu_e) = g'_F\left(-A + \dfrac{x+Z}{1+x}V\right); & (e\nu_\mu) = -(P\nu_\mu) = -g'_F\dfrac{x(1-Z)}{1+x}V; \\ (\mu\nu_\mu) = g'_F\left(-A + \dfrac{1+xZ}{1+x}V\right); & (\mu\nu_e) = -(P\nu_e) = -g'_F\dfrac{1-Z}{1+x}V; \end{cases}$$

Ces formules démontrent qu'il est possible de mesurer Z.

3. La mesure des interactions (3) pourrait de plus apporter d'autres informations importantes; en effet, la théorie conduit à envisager pour le rapport x les hypothèses suivantes :

a. $x \approx 1$: C'est le cas si $\sigma_e(a) \approx \sigma_\mu(a) \approx \sigma_{\text{Born}}(a)$ jusqu'à de très hautes énergies ([9]).

Les limites ([10]) sur l'interaction élastique ν_μ—P indiquent alors que

$$g'^{V}_{\mu p} = g'_F\left(\frac{1-Z}{2}\right) < 0{,}35\, g'_F \qquad \text{et donc} \quad Z > 0{,}3.$$

Si au contraire Z peut s'annuler, on doit conclure qu'il existerait N types de leptons dont seuls e et μ ont été découverts. Les formules (3) sont toujours valables à condition d'y remplacer $(Z-1)/2$ par $(Z-1)/N$ et la limite précédente montre que $N \gtrsim 3$.

b. $x \ll 1$: Une telle hypothèse est en accord avec l'inégalité $x < 0{,}5$ qu'entraîne la limite sur $g'^{V}_{\mu p}$ si $Z = 0$.

Elle s'appuie aussi sur le fait que les deux propriétés — interaction forte ou masse élevée — qui pourraient expliquer que la contribution à Z des mésons et des baryons est négligeable par rapport à celle des leptons,

peuvent aussi jouer pour diminuer la contribution des muons par rapport aux électrons. $x \ll 1$ peut en effet signifier soit que, comme le suggère l'importante différence de masse $m_\mu - m_e$, le muon possède certaines interactions anormalement fortes par rapport à celles de l'électron, soit que, les interactions de ces particules étant identiques, la masse des particules joue un rôle important dans le calcul de Z. Une indication expérimentale que x a une telle valeur serait donc importante par ses implications sur la théorie du muon ou sur les recherches de méthodes de calcul explicite de la fonction $Z_3(\alpha)$, dont on peut espérer que l'annulation déterminera la constante de structure fine.

L'existence de faisceaux de ν_μ permettra dans un proche avenir d'améliorer les limites sur l'interaction $\nu_\mu - P$ et donc sur x. Cependant si $x \ll 1$ la détermination effective de x et de Z nécessite un effort important : il s'agit en effet de mesurer d'une part la production par les ν_μ des paires de μ et leur polarisation, et d'autre part les interactions $\nu_e - e$ ou $\nu_e - P$ en utilisant les neutrinos ν_e produits dans des piles, lors des explosions nucléaires ([11]) et dans le Soleil ([8]).

(*) Séance du 21 décembre 1964.

([1]) L. DE BROGLIE, *Une nouvelle théorie de la lumière*, Hermann, Paris, 1940.

([2]) B. JOUVET, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1642; *J. Math. pures et appl.*, 33, 1954, p. 201.

([3]) B. JOUVET, *Nuovo Cimento*, 3, 1956, p. 1133 et 5, 1957, p. 1.

([4]) D. LURIÉ et A. J. MACFARLANE, *Phys. Rev.*, 136 B, 1964, p. 817.

([5]) B. JOUVET, *Phys. Lett.*, 6, 1963, p. 307 [si, dans les formules (7) et (4) de cet article, on prend $p = 0$, on a $B(q^2)\gamma^2 = -1$ et $F' \equiv 0$].

([6]) R. P. FEYNMAN et M. GELL-MANN, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 193; R. E. MARSHAK et G. SUDARSHAN, *Ibid.*, 109, 1958, p. 1860.

([7]) J. BERNSTEIN, M. RUDERMAN et G. FEINBERG, *Phys. Rev.*, 132, 1963, p. 1227.

([8]) F. REINES et W. R. KROPP, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 1964, p. 457.

([9]) C. LANDAU dans *Niels Bohr and the development of physics*, Pergamon Press, London, 1955, p. 56.

([10]) H. BINGHAM et coll., *Proceed Sienne conf. on Elementary Particles*, 1, 1963, p. 555.

([11]) Cette utilisation et ses avantages nous ont été indiqués par L. M. Lederman.

(*Laboratoire de physique Atomique et Moléculaire, Collège de France, place Marcelin Berthelot, Paris, 5e.*)

THERMODYNAMIQUE APPLIQUÉE. — *Détermination de l'activité de l'aluminium dans les alliages liquides* (Al, Fe); (Al, Co); (Al, Ni) *à* 1600°C. Note (*) de MM. **François Vachet**, **Pierre Desré** et **Étienne Bonnier**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'activité de l'aluminium à 1600°C dans les alliages liquides (Al, Fe); (Al, Co); (Al, Ni) est déterminée par l'étude du partage de cet élément entre les phases non miscibles des alliages liquides (Al, Ag, Fe); (Al, Ag, Co); (Al, Ag, Ni).

Les auteurs étudient les propriétés thermodynamiques des alliages liquides (Al, Fe); (Al, Co) et (Al, Ni) en utilisant la propriété d'immiscibilité de l'argent avec les métaux fer, cobalt et nickel.

La méthode consiste à déterminer, à 1600°C, la composition à l'équilibre des deux phases métalliques non miscibles. Les alliages sont contenus dans un creuset en alumine disposé dans l'espace laboratoire d'un four à résistance de molybdène sous atmosphère d'argon U. La température est de 1600°C $\pm$ 5°C. Après établissement de l'équilibre, soit environ 4 heures, les prélèvements sont effectués dans chaque phase, au moyen d'un tube en silice.

Les figures 1, 2 et 3 représentent respectivement les lacunes de miscibilité à 1600°C des systèmes (Al, Ag, Fe); (Al, Ag, Co); (Al, Ag, Ni). Les résultats obtenus pour le système (Al, Ag, Fe) sont en bon accord avec les mesures de Chipman et Floridis [1].

Les points conjugués des diagrammes établis permettent d'évaluer l'activité de l'aluminium dans les alliages liquides (Al, Fe); (Al, Co) et (Al, Ni) à partir des valeurs de l'activité de l'aluminium dans l'argent. Cette dernière a été déterminée par Wilder et Elliott [2] entre 700 et 980°C

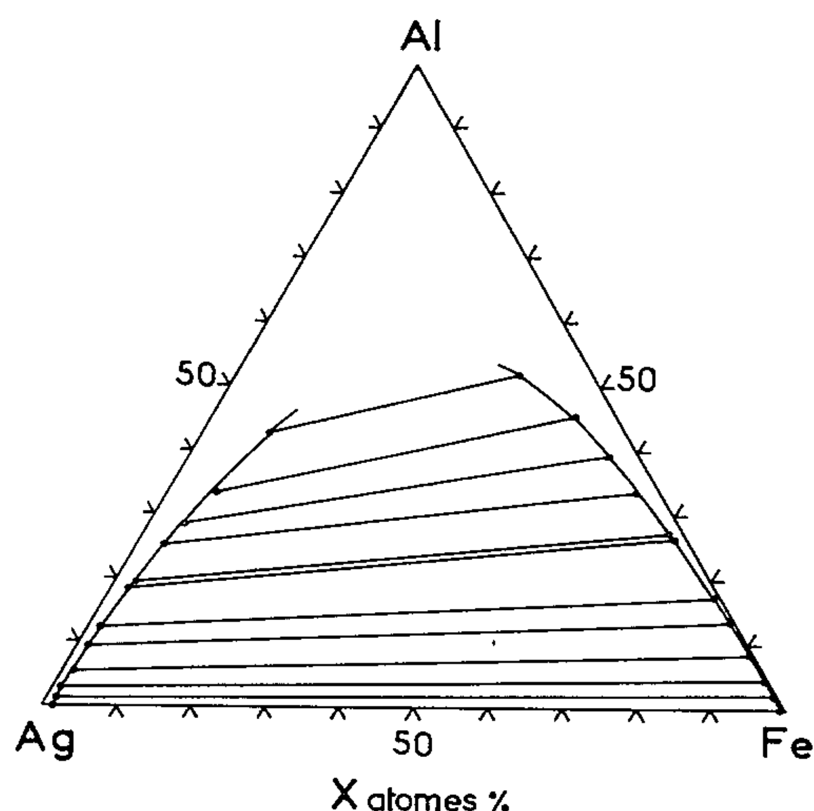


Fig. 1.

par des mesures de forces électromotrices. Le calcul de l'activité de l'aluminium dans l'argent à 1600°C a été effectué à partir des données de ces auteurs en tenant compte de la variation de $\overline{\Delta H}_{Al}$ en fonction de la température. Les phases en équilibre étant ternaires, on utilise, pour déterminer l'activité de l'aluminium dans les alliages binaires étudiés, un calcul

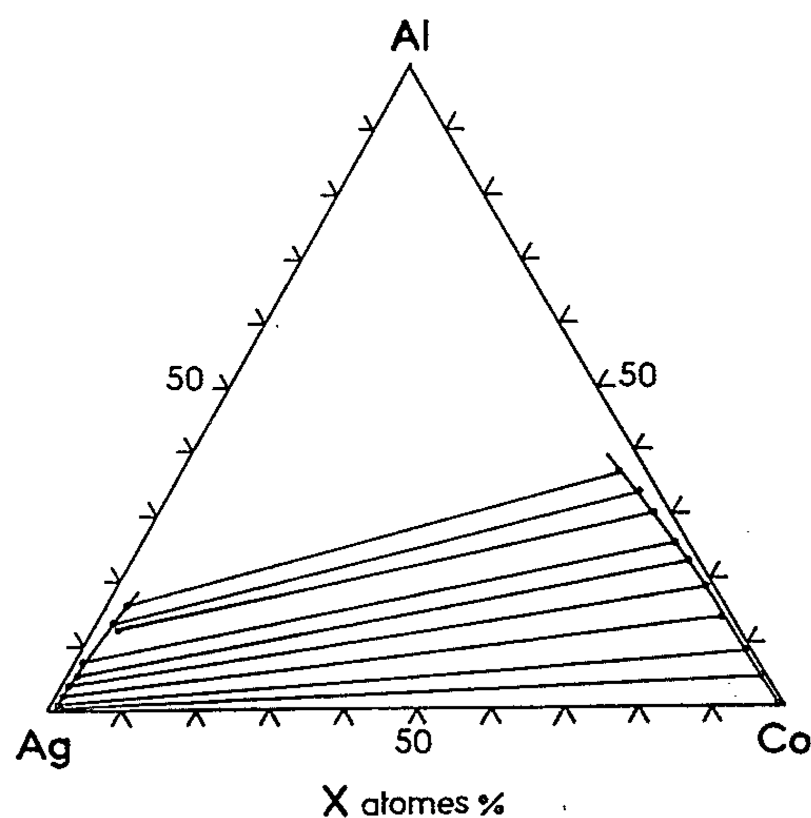


Fig. 2.

correctif dont le principe, exposé dans une Note précédente ([3]), repose sur la relation

$$\ln \gamma_{Al_{(Al,\,M)}} = \ln \gamma_{Al_{(Al,\,Ag)}} + \ln \frac{x_{Al}^{\beta}}{x_{Al}^{\alpha}} - \rho \frac{x_{M}^{\beta}}{RT}\left[\frac{\mu - \nu - \lambda}{1+\rho} + \frac{2\nu\rho}{(1+\rho)^2}\right] + \rho' \frac{x_{Ag}^{\alpha}}{RT}\left[\frac{\mu - \nu - \lambda}{1+\rho'} + \frac{2\lambda\rho'}{(1+\rho')^2}\right]$$

(β, solvant argent; α, solvant métal : Fe, Co, Ni).

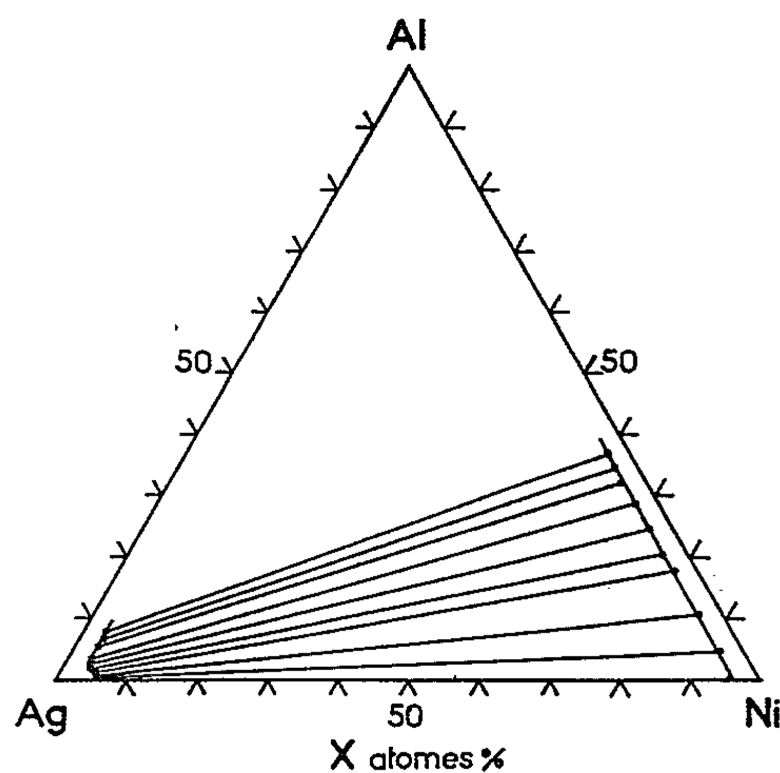


Fig. 3.

Les paramètres λ, μ, ν, sont évalués à partir des données thermodynamiques existantes ou tirés de nos propres mesures; en particulier, une itération permet de calculer le paramètre λ pour les systèmes (Al, Fe); (Al, Co); (Al, Ni). Les valeurs numériques des fonctions $\log \gamma$ ont été lissées par la méthode des moindres carrés à l'aide d'une équation du 4e degré de la forme

$$\log \gamma_{\mathrm{Al}} = a x_{\mathrm{M}}^4 + b x_{\mathrm{M}}^3 + c x_{\mathrm{M}}^2.$$

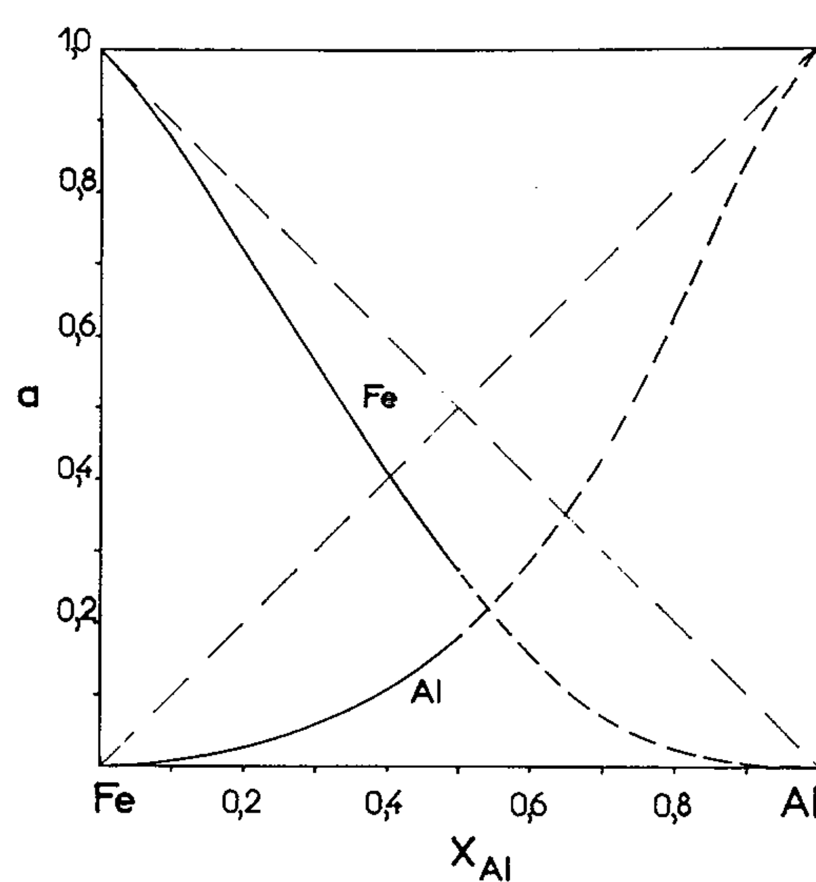


Fig. 4.

Après détermination des paramètres a, b, c pour chaque système, les équations obtenues sont les suivantes :

Système (Al, Fe) :

$$\log \gamma_{\mathrm{Al}}^{1873} = -2,700 x_{\mathrm{Fe}}^4 + 5,029 x_{\mathrm{Fe}}^3 - 3,608 x_{\mathrm{Fe}}^2 \tag{1}$$

$$\log \gamma_{\mathrm{Fe}}^{1873} = -2,700 x_{\mathrm{Fe}}^4 + 8,628 x_{\mathrm{Fe}}^3 - 11,151 x_{\mathrm{Fe}}^2 + 7,216 x_{\mathrm{Fe}} - 1,993; \tag{2}$$

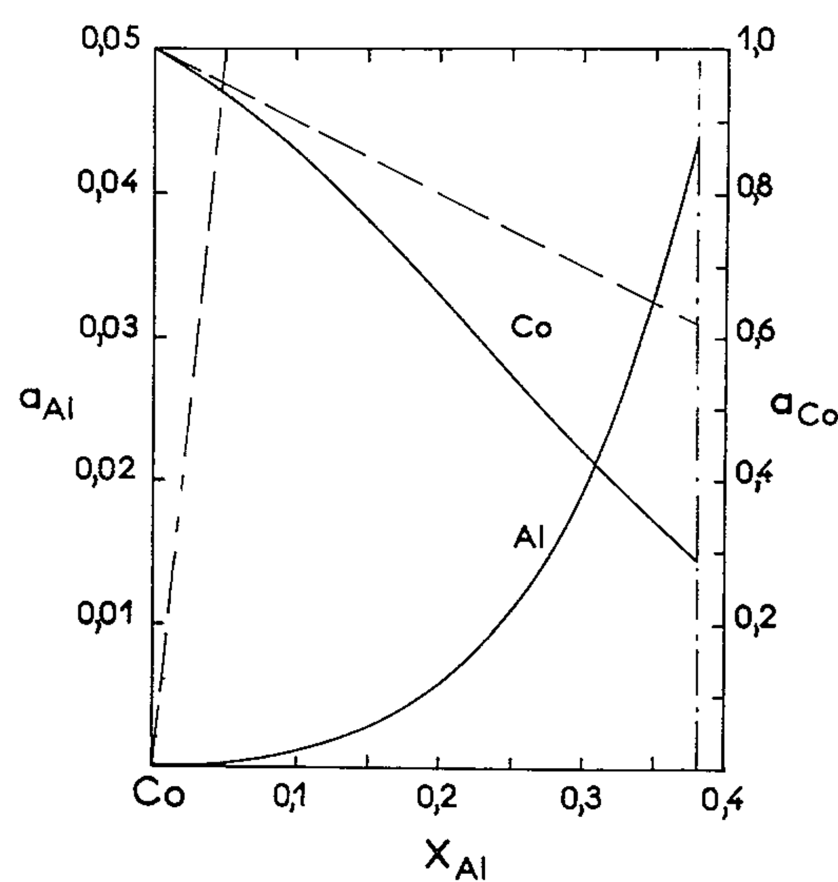


Fig. 5.

Système (Al, Co) :

(3) $\log \gamma_{Al}^{1873} = 0,783\, x_{Co}^4 - 0,915\, x_{Co}^3 - 2,173\, x_{Co}^2,$

(4) $\log \gamma_{Co}^{1873} = 0,783\, x_{Co}^4 - 1,959\, x_{Co}^3 - 0,800\, x_{Co}^2 + 4,346\, x_{Co} - 2,370;$

Système (Al, Ni) :

(5) $\log \gamma_{Al}^{1873} = - 0,357\, x_{Ni}^4 + 2,858\, x_{Ni}^3 - 5,525\, x_{Ni}^2,$

(6) $\log \gamma_{Ni}^{1873} = - 0,357\, x_{Ni}^4 + 3,334\, x_{Ni}^3 - 9,812\, x_{Ni}^2 + 11,050\, x_{Ni} - 4,215.$

Les équations (2), (4), (6), sont déduites respectivement des expressions (1), (3), (5) par intégration de la relation de Gibbs-Duhem. Les figures 4, 5, 6 représentent l'activité de l'aluminium et celle du métal associé dans les alliages liquides (Al, Fe); (Al, Co); (Al, Ni).

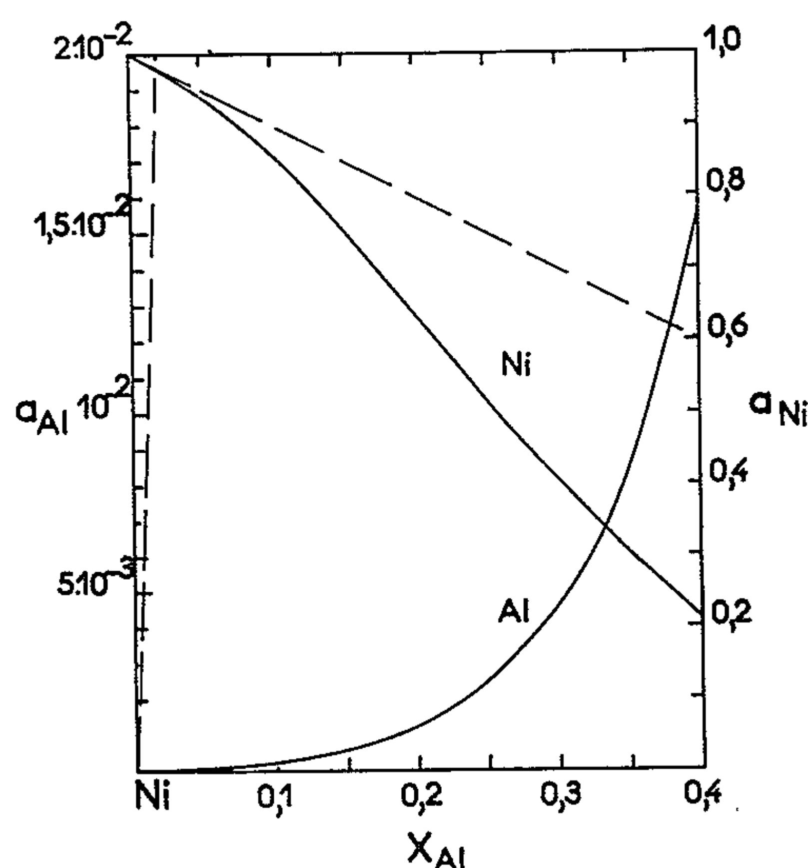


Fig. 6.

Ce travail apporte donc la connaissance des activités dans les systèmes (Al, Co) et (Al, Ni) jusqu'ici indéterminées et une comparaison des interactions, à l'état liquide, de l'aluminium avec le fer, le cobalt, et le nickel.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) J. Chipman et T. P. Floridis, *Acta Metall.*, 3, septembre 1955, p. 456-459.
(2) T. C. Wilder et J. F. Elliott, *J. Electroch. Soc.*, juillet 1960, p. 625-635.
(3) E. Bonnier, P. Desré et I. Ansara, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1524.

(*École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, Grenoble, Isère.*)

MAGNÉTISME. — *Approximation de Landau pour la diffusion magnétique inélastique critique des neutrons par un ferromagnétique. Inélasticité des collisions au point de Curie.* Note (*) de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

On introduit une nouvelle méthode pour déterminer la répartition en énergie des neutrons diffusés par un ferromagnétique au voisinage de la température de Curie. On montre que la diffusion des neutrons à la température même de Curie demeure inélastique.

1. Pour étudier, lors de leur diffusion magnétique par un corps ferromagnétique, les transferts d'énergie entre les neutrons et ce ferromagnétique au voisinage de son point de Curie T_c, Van Hove a introduit, sur une base thermodynamique, une approximation de diffusion de spin [1]. De Gennes [2] a développé cette approximation plus avant. Mori et Kawasaki [3], postulant la validité de cette approximation, ont déduit à l'aide d'une argumentation microscopique une expression pour le coefficient de diffusion de spin. On se propose ici, sur une base microscopique, d'évaluer au voisinage de T_c les moments d'une courbe qui intervient dans le calcul des transferts d'énergie entre neutrons et système ferromagnétique. La solution rigoureuse de cette question paraissant extrêmement difficile, on utilisera dans les calculs une approximation découlant de la théorie des transitions de phase du second ordre de Landau [4], approximation introduite par l'auteur et Papoular dans leur théorie de l'atténuation magnétique critique des ultrasons dans les substances ferro- et antiferromagnétiques [5].

2. Le ferromagnétique est ici une assemblée de N spins ioniques S_j tous identiques, couplés entre eux par l'interaction

$$\mathcal{H} = -\sum_{i,j} J(R_i - R_j)\,\vec{S}_i.\vec{S}_j, \tag{1}$$

R_j étant le site de S_j. La section efficace différentielle $d^2\sigma | d\Omega\, d\omega$ de diffusion des neutrons par unité d'angle solide et d'énergie est proportionnelle à $|F(k)|^2\,\Phi_k(\omega)$

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\, d\omega} \sim |F(k)|^2\,\Phi_k(\omega), \tag{2}$$

où

$$\Phi_k(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{i\omega t} \langle S_k^{\perp}(t)\, S_{-k}^{\perp}(0) \rangle, \tag{3}$$

$\vec{k}$ est le transfert d'impulsion, ω le transfert d'énergie, $S^{\perp}$ désigne la composante du spin dans le plan perpendiculaire à k. On a posé

$$S_k = \sum_j S_j\, e^{ikR_j}, \tag{4}$$

F(k) est le facteur de forme traduisant la répartition des électrons non appariés de l'ion. La moyenne sous l'intégrale (3) est une fonction de corrélation au sens de Van Hove. Il s'agit d'évaluer les moments $\langle \delta\omega_k^{2n} \rangle$ de $\Phi_k(\omega)$

$$(5) \qquad \langle \delta\omega_k^{2n} \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \omega^{2n} \Phi_k(\omega)\, d\omega}{\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_k(\omega)\, d\omega} = (-1)^n \frac{d}{dt^{2n}} \frac{\langle S_k^{\perp}(t)\, S_{-k}^{\perp}(0) \rangle_{t=0}}{\langle S_k^{\perp}(0)\, S_{-k}^{\perp}(0) \rangle}.$$

Ces moments ne sont pas directement observés : $d^2\sigma/d\Omega\, d\omega$ dépend encore de ω par l'intermédiaire de F(k). On se placera ici dans le domaine de température $T \geqq T_c$ et l'on supposera que les fonctions de corrélation dans (5) ne dépendent pas de la direction de k par rapport aux axes du cristal.

3. Appliquant l'équation d'évolution

$$(6) \qquad i\hbar \frac{dS}{dt} = S\mathcal{H} - \mathcal{H}S$$

pour calculer les dérivées dans (5), on trouve pour $T \geqq T_c$

$$(7) \quad \langle \delta\omega_k^2 \rangle = \frac{4}{\hbar^2 N^2 \langle S_k^z S_{-k}^z \rangle} \times \Big\{ \sum_{q,r} [J(q) - J(k-q)][J(q-r) - J(r)] \langle S_r^x S_{q-r}^z S_{k-q}^x S_{-k}^z \rangle + \sum_{q,r} [J(q) - J(k-q)][J(k-q-r) - J(r)] \langle S_q^x S_r^z S_{k-q-r}^x S_{-k}^z \rangle \Big\},$$

où

$$(8) \qquad J(p) = \sum_j J(R_j)\, e^{ipR_j}$$

(7) est rigoureux. Pour y évaluer les fonctions de corrélation, *on supposera que les différents modes q, r, ... qui y apparaissent sont indépendants entre eux à l'instant* $t = 0$. Cette approximation appelée ici approximation de Landau découle de la forme du potentiel thermodynamique donné par Landau au voisinage de T_c dans sa théorie des transitions de phase du second ordre ([4]). Jointe au fait que

$$(9) \qquad \langle S_q^\alpha S_{-p}^\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}\, \delta_{qp} \langle S_q^\alpha S_{-q}^\alpha \rangle,$$

elle permet de réduire les fonctions de corrélation comportant quatre composantes du spin qui apparaissent dans (7) à des produits de fonctions de corrélation ne comportant plus chacune que deux composantes du spin ([6]). Cette approximation est d'autant meilleure que k est plus petit.

A l'approximation de Landau, tous calculs effectués, il vient

$$(10) \quad \langle \delta\omega_k^2 \rangle = \frac{4}{\hbar^2 N^2} \frac{V}{(2\pi)^3} \Big\{ \int d^3p\, [J(p) - J(k-p)]^2 \langle S_p^z S_{-p}^z \rangle + \int d^3p\, [J(p) - J(k-p)][J(k) - J(k-p)] [\langle S_{p-k}^z S_{k-p}^z \rangle - \langle S_p^z S_{-p}^z \rangle] \Big\}.$$

Les intégrales portent sur la première zone de Brillouin. V, volume du cristal.

4. Si l'on s'intéresse à la diffusion critique, c'est-à-dire aux faibles transferts d'impulsion, on peut développer (10) en puissances de k. Nous nous bornerons dans la suite aux interactions (1) entre premiers voisins seulement.

a. Terme en k^2. — Pour le calculer, on utilisera les relations

$$(11)\qquad \langle S_p^z S_{-p}^z \rangle = \frac{N S(S+1)}{3 r_1^2} \frac{1}{K_1^2 + p^2}, \qquad K_1^2 = \frac{6}{b^2} \frac{\chi_0}{\chi} \frac{T}{T_C};$$

$$(12)\qquad J(p) \cong Jz - J n b^2 p^2, \qquad r_1^2 K_1^2 = \chi_0 \chi^{-1},$$

χ_0, susceptibilité magnétique du système de spins en l'absence de l'interaction (1); χ, susceptibilité en présence de (1); b distance entre plus proches voisins; n, nombre de l'ordre de un dépendant du réseau des spins. On trouve finalement

$$(13)\qquad \langle \delta\omega_k^2 \rangle = \frac{4}{\hbar^2 N^2} \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3p \left[\vec{k} \frac{\partial \vec{J}}{\partial p}(p) \right]^2 \langle S_p^z S_{-p}^z \rangle \frac{K_1^2}{K_1^2 + p^2}.$$

Au voisinage de T_C, négligeant K_1^2 au dénominateur, il vient [7]

$$(14)\qquad \langle \delta\omega_k^2 \rangle_{T \simeq T_C} = \frac{16}{9} n^2 S(S+1) \frac{J^2}{\hbar^2} (K_1 b)^2 k^2 b^2.$$

Le terme en k^2 *dans* $\langle \delta\omega_k^2 \rangle$ *s'annule donc pour* $T = T_C$. Il est instructif de comparer ce terme en k^2 pour T voisin de T_C au même terme pour $T = \infty$, calculé par De Gennes [2]. On trouve

$$(15)\qquad \langle \delta\omega_k^2 \rangle_{T \simeq T_C} = o(T) \frac{\chi_0}{\chi} \langle \delta\omega_k^2 \rangle_{T=\infty},$$

où $o(T)$ est un facteur de l'ordre de un, très lentement variable avec T.

b. Terme en k^4. — Le calcul de ce terme est fastidieux. Utilisant (11), (12) et (10), on trouve finalement que pour $T = T_C$

$$(16)\qquad \langle \delta\omega_k^2 \rangle_{T=T_C} = \frac{16}{9} n^2 S(S+1) \frac{J^2}{\hbar^2} k^4 b^4.$$

Ainsi, *le terme en* k^4 *dans* $\langle \delta\omega_k^2 \rangle$ *ne s'annule pas pour* $T = T_C$. *La diffusion critique des neutrons à la température même de Curie demeure donc inélastique, mais pour* $kb \ll 1$ *les transferts d'énergie, comme le montre* (16), *sont faibles.* Bien entendu, ces transferts résultent des fluctuations d'aimantation du système de spins décrit par (1), ils s'ajoutent aux transferts d'énergie dus à des causes extérieures à (1) — relaxation spin-réseau par exemple — Certaines expériences récentes semblent confirmer nos résultats [8].

Notons que le terme en k^4 dans $\langle \delta\omega_k^2 \rangle$ pour $T = T_C$ est, à un facteur de l'ordre de un près, égal en module au terme en k^4 dans $\langle \delta\omega_k^2 \rangle$ pour $T = \infty$, mais de signe opposé.

Dans une prochaine Note, nous donnerons l'expression de $\langle \delta\omega_k^4 \rangle$ et justifierons, pour $kb \leqslant 1$ et T pas trop voisin de T_C, l'approximation de diffusion de spin de Van Hove.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) L. VAN HOVE, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 1374.
(2) P. G. DE GENNES, *Thèse*, Paris, 1957.
(3) H. MORI et K. KAWASAKI, *Progr. Theor. Phys.*, 27, 1962, p. 529.
(4) LANDAU et LIFSHITZ, *Statistical Physics*, Pergamon Press, 1958.
(5) J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5817; M. PAPOULAR, *Ibid.*, 258, 1964, p. 5598.
(6) A l'approximation de Landau, on a toujours $\langle \delta\omega_k^{2n+1} \rangle = 0$.
(7) La valeur (14) de $\langle \delta\omega_k^2 \rangle$ est un peu surestimée car on a utilisé, dans le calcul, la valeur (12) pour J (p). Il en est de même de la valeur (16) de $\langle \delta\omega_k^2 \rangle$ pour $T = T_C$.
(8) J. RISTE, *Conférence internationale de Magnétisme et Cristallographie*, Kyoto, 1961.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Rôle de la réabsorption des raies spectrales dans les phénomènes d'ionisation de l'hydrogène dans une décharge pulsée.* Note (*) de MM. **Claude Breton** et **Jean-Louis Schwob**, présentée par M. Francis Perrin.

On étudie l'effet de la réabsorption des raies de l'hydrogène sur les phénomènes transitoires conduisant à un plasma d'hydrogène totalement ionisé. On introduit pour chaque raie un coefficient de transmission moyen en prenant pour modèle, dans une première étape, un plasma cylindrique infini, homogène. On compare les résultats à ceux obtenus en négligeant la réabsorption.

On considère une décharge dans un gaz d'hydrogène atomique dans des conditions décrites par ailleurs ([1]). La température électronique est supposée constante pendant la période d'ionisation. Dans une étude précédente ([1]), l'ionisation de l'hydrogène a été décrite par un modèle simplifié où l'unique processus est l'ionisation par choc d'électrons à partir du niveau fondamental, supposé seul peuplé. En fait, la réabsorption du rayonnement maintient un certain nombre d'atomes dans les niveaux excités. L'étude qui suit tient compte de l'ionisation à partir des différents niveaux (coefficients S), de l'excitation et de la désexcitation par chocs (coefficients Q et CQ), des transitions spontanées (coefficients d'Einstein A) et de la réabsorption par l'intermédiaire d'un facteur de transmission moyen T.

Soient N le nombre initial d'atomes par centimètre cube, N_e et n_p le nombre d'électrons et d'atomes excités sur le niveau p par centimètre cube. Désignons par x et u_p les densités relatives définies par $N_e = Nx$ et $n_p = Nu_p$. La population des niveaux est décrite par le système

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} \frac{du_j}{dt} = {} & Nx\left[\sum_{i=1}^{i=j-1} u_i Q_{ij} + \sum_{k=j+1}^{k\to\infty} u_k C_{jk} Q_{jk} - u_j\left(\sum_{i=1}^{i=j-1} C_{ij} Q_{ij} + \sum_{k=j+1}^{k\to\infty} Q_{jk} + S_{j\infty}\right)\right] \\ & + \sum_{k=j+1}^{k\to\infty} u_k A_{kj} T_{jk} - u_j \sum_{i=1}^{i=j-1} A_{ji} T_{ij}, \\ & x + \sum_{p=1}^{p\to\infty} u_p = 1. \end{aligned}\right.$$

Les coefficients d'ionisation et d'excitation sont calculés en prenant pour les sections efficaces une expression semi-empirique analogue à celle qui a déjà été utilisée ([2]). Les coefficients C lient la désexcitation par choc à l'excitation ([3]).

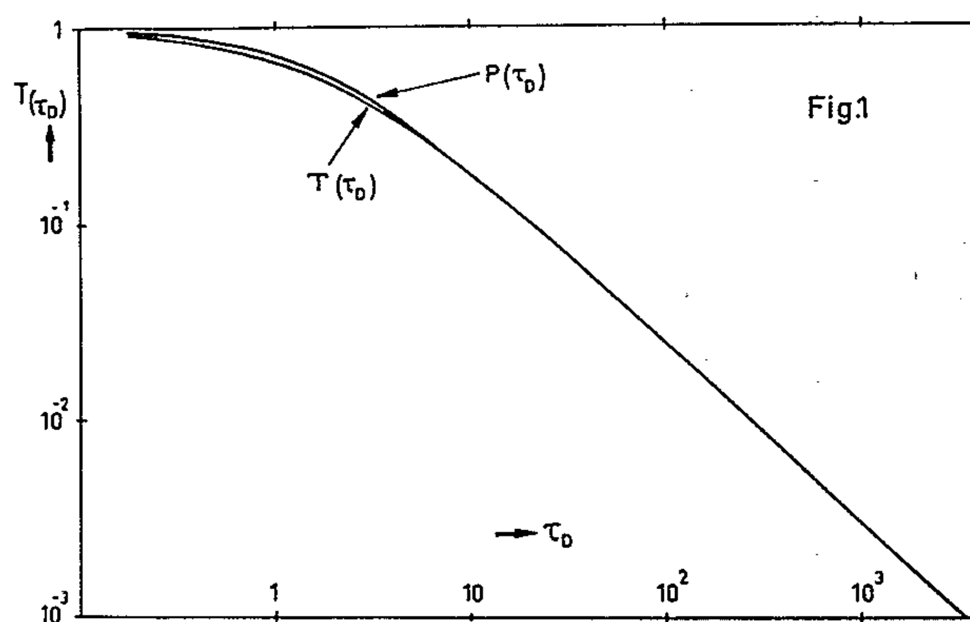
Calcul du coefficient de transmission moyen. — Nous supposerons que l'élargissement des raies est dû à l'effet Doppler thermique. La probabilité

pour qu'un photon émis lors d'une transition $j \to i$ s'échappe du plasma après un trajet ρ est [4] :

$$(2)\qquad \mathcal{T}(\tau_\rho) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} e^{-\tau_\rho e^{-y^2}}\, dy,$$

avec

$$y = 2\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D} \sqrt{\mathrm{Log}_e 2},$$



τ_ρ est la profondeur optique pour le centre de la raie; avec les notations usuelles, on a [5] :

$$\tau_\rho = k_0 \rho = \rho \frac{2\sqrt{\mathrm{Log}_e 2}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \frac{\pi e^2}{mc} \frac{N u_i f_{ij}}{\Delta\nu_D}.$$

Soient D le diamètre du plasma et E la puissance rayonnée par unité de longueur, T sera défini par la relation

$$(3)\qquad E = T_{ij} N u_j A_{ji} h \nu_{ij} \pi \frac{D^2}{4}.$$

Considérons un élément ΔS de la surface du plasma entourant un point O. La puissance dE émise par un élément de volume et traversant ΔS s'écrit en coordonnées sphériques :

$$(4)\qquad dE = \frac{1}{4\pi} N u_j A_{ji} h \nu_{ij} \Delta S \mathcal{T}(\tau_\rho) \sin^2\Phi \cos\theta \, d\rho \, d\Phi \, d\theta.$$

Soit ΔE la puissance totale traversant ΔS obtenue en intégrant l'expression (4) dans tout le cylindre, on a alors

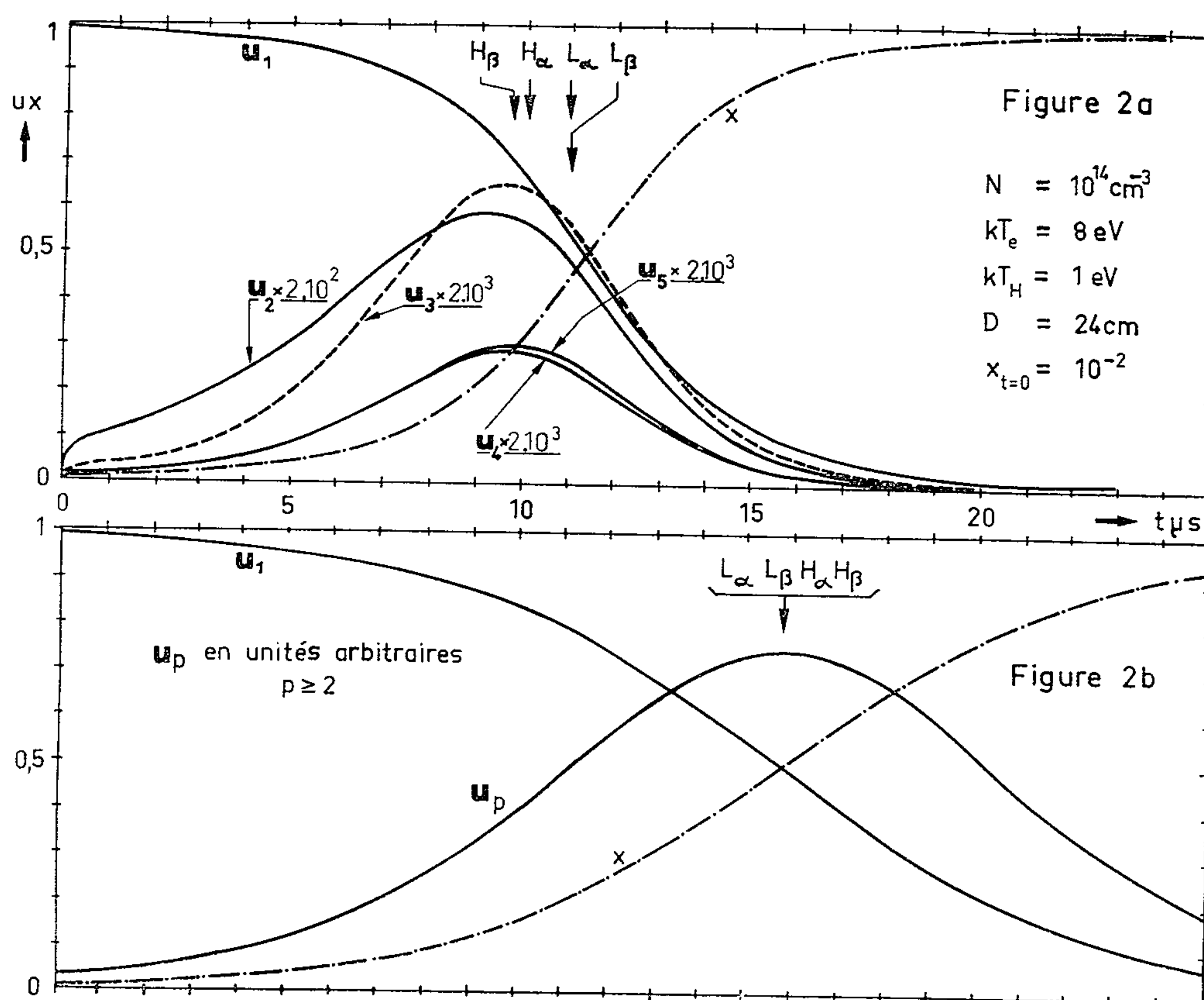
$$(5)\qquad E = \frac{\pi D}{\Delta S} \Delta E = \frac{\pi D}{\Delta S} \int dE.$$

On obtient finalement T_{ij} à partir de (2), (3), (4) et (5) :

$$(6)\qquad T_{ij} = T(\tau_D) = \frac{4}{\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}}\int_0^{\frac{\pi}{2}} P(\tau_L)\sin\Phi\cos^2\theta\, d\Phi\, d\theta,$$

avec

$$\tau_L = k_0 L,\qquad \tau_D = k_0 D,\qquad L = D\frac{\cos\theta}{\sin\Phi},\qquad P(\tau_L) = \frac{1}{\tau_L\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\left(1 - e^{-\tau_L e^{-y^2}}\right)dy.$$



Intensité des raies. — L'intensité I_{ji} d'une raie observée normalement à la surface du plasma avec un spectrographe de faible ouverture, s'obtient après intégration de l'expression (2) sur un diamètre et en introduisant la fonction P définie ci-dessus :

$$(7)\qquad I_{ji} \sim A_{ji} h\nu_{ij} N D u_j P(\tau_D).$$

Les courbes $T(\tau_D)$ et $P(\tau_D)$ sont représentées sur la figure 1. Notons que le calcul de T est également utile pour l'évaluation des pertes par rayonnement [d'après (3)].

Le système (1) a été résolu numériquement pour un modèle à cinq niveaux. La figure 2 *a* montre les résultats pour un cas type se rapprochant des conditions expérimentales dans TA 2000 ([1]). Une flèche indique l'instant

où l'intensité des raies déduite de (7) est maximale. La figure 2 *b* présente les résultats pour le modèle simplifié ([1]) dans les mêmes conditions.

Désignons par $t_{1/2}$ le temps de demi-ionisation ($x = 0{,}5$) et par $t_{H\beta}$ l'instant où l'intensité de H_β est maximale. Dans le modèle simplifié on a $t_{H\beta} = t_{1/2}$. La figure 3 montre $t_{1/2}$ et $t_{H\beta}$ en fonction de N en tenant

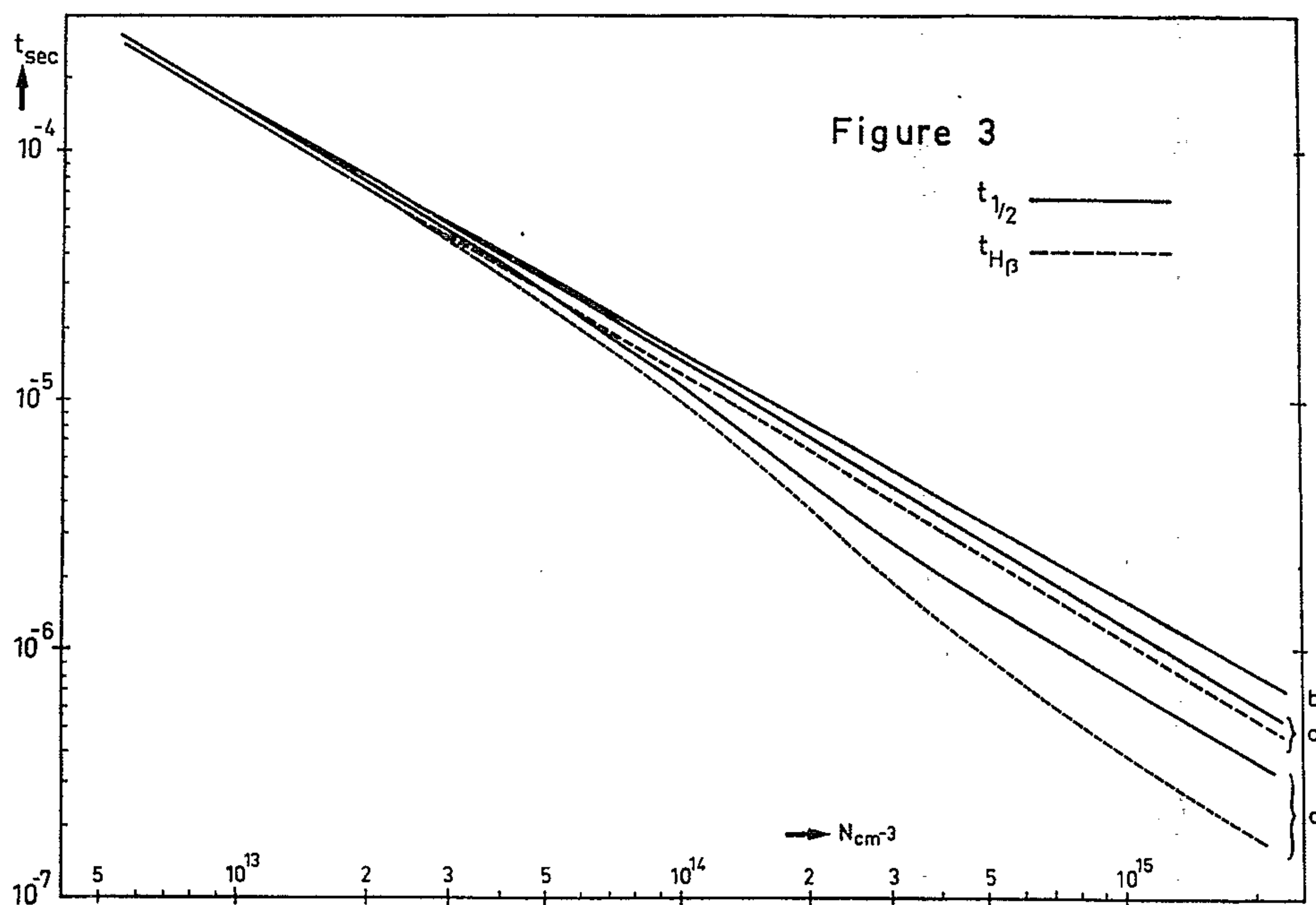


Fig. 3.

compte de la réabsorption d'après (1) (courbes *a*), dans le modèle simplifié (courbe *b*) et dans le cas où la réabsorption seule est négligée en faisant T = 1 dans (1) pour toutes les raies (courbes *c*). On constate que pour les densités N inférieures à 10^{13} atomes/cm^3 la réabsorption ne joue aucun rôle. Pour $N \geqq 10^{14}$ l'ionisation est nettement accélérée et l'intensité des raies passe par un maximum beaucoup plus tôt.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

([1]) C. Breton, *Proc. 5th. Conf. on Ionization Phenomena in Gases*, Munich, 1961.
([2]) J. L. Schwob, *J. Phys. Rad.*, 25, 1964, p. 713 [formule (5)].
([3]) C. W. Allen, *Astroph. Quantities*, 2nd. ed. Athlone Press, Londres, 1963, p. 43.
([4]) T. Holstein, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 1212.
([5]) A. C. G. Mitchell et M. W. Zemansky, *Resonance Radiation and Excited Atomes* Macmillan Comp., New York, 1934, p. 100.

(*Service de Documentation, C. E. N., Saclay,*
B. P. n° 2, *Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Études des différences de potentiel résultant de l'injection de gaz électronégatifs dans une flamme.* Note (*) de MM. **Jean Debiesse**, **Siegfried Klein** et **Pierre Kraus**, présentée par M. René Lucas.

Deux électrodes identiques, à la même température, étant plongées dans une flamme, une différence de potentiel est créée entre elles par injection d'un gaz électronégatif sur l'une d'elles. Cette différence de potentiel est fonction de la température des électrodes et de la nature du gaz injecté. Nous montrons également la possibilité d'obtenir une différence de potentiel alternative.

Le dispositif expérimental est celui décrit dans une Note précédente (1). L'influence de la seule injection de différents gaz sur une électrode lorsque les deux électrodes sont à 250°C est résumée dans le tableau ci-dessous.

Tableau I.

	Nature du gaz.					
	N_2.	A.	O_2.	Cl_2.	I_2.	$Cl_2 + O_2$.
Différence de potentiel (V)......	0	0	1,9	2,3	2,5	2,8

A partir d'un certain débit du gaz injecté, la différence de potentiel obtenue ne croît plus (le tableau ci-dessus donne les potentiels maximaux obtenus). Dans toutes les expériences relatées, l'électrode dans le voisinage de laquelle s'opère l'injection est toujours positive par rapport à l'autre. Il en résulte qu'une injection réalisée alternativement sur l'une et sur l'autre électrode produit une tension alternative de même fréquence. Dans le cas de l'oxygène, il est possible d'obtenir des tensions alternatives de l'ordre de 4 V crête à crête.

Dans une deuxième série de mesures a été étudiée pour une même injection d'oxygène sur l'une des électrodes, la variation de la différence de potentiel, en fonction de la température commune aux deux électrodes. Le tableau II donne les valeurs relevées ayant servi à tracer la courbe de la figure 1.

Tableau II.

t(°C)....	25	42	45	47	48	53	75	80	90
U(V)....	0,2	0,5	0,7	1	1,3	1,5	1,7	1,76	1,81
t(°C)....	165	305	495	690	735	820	845	950	
U(V)....	1,92	1,91	1,91	1,9	1,8	1,39	0,8	0,6	

On remarque sur cette courbe que la différence de potentiel croît rapidement pour atteindre un long palier aux environs de 100°C puis, vers 700°C elle décroît progressivement.

Dans des publications récentes [(1) à (6)] nous avons justifié la différence de potentiel obtenue, par la théorie du potentiel flottant en admettant l'existence d'électrons « chauds » se fixant sur les gaz électronégatifs. Nous

avons également mentionné le fait que près d'une paroi à basse température (plongée dans une flamme) la condensation semble provoquer la formation d'ions négatifs ou de gouttelettes négatives.

Il paraît alors possible d'expliquer la courbe de la figure 1.

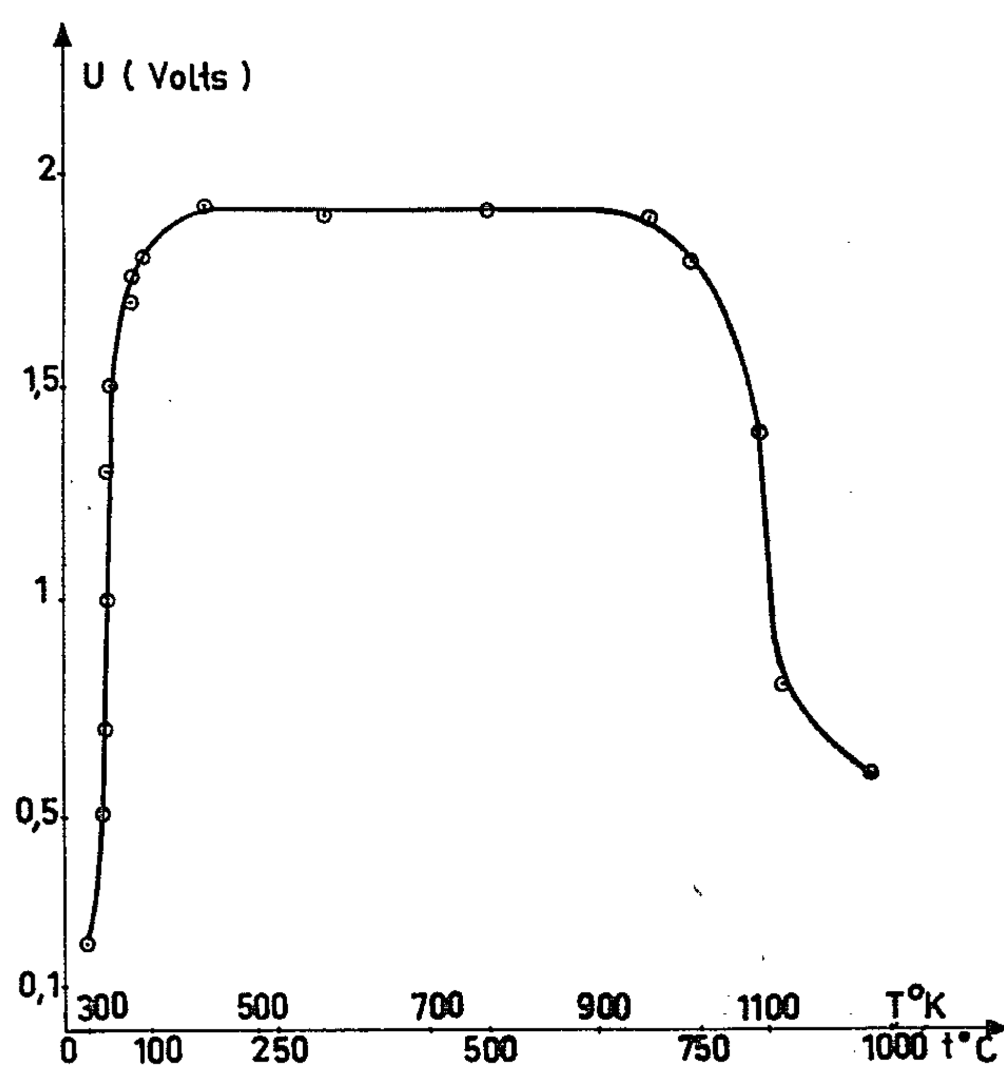


Fig. 1.

La variation de la différence de potentiel résulterait de l'action spécifique de l'oxygène près de l'une des électrodes. Il s'y formerait un excès d'ions négatifs jusqu'à saturation, l'électrode recevant alors moins d'élec-

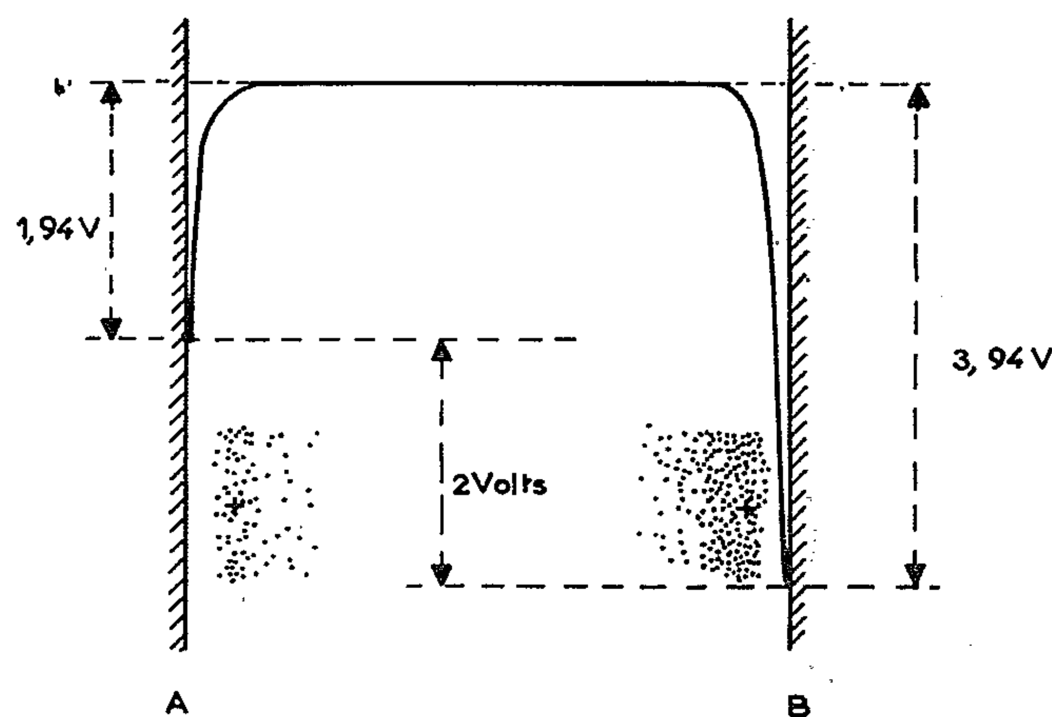


Fig. 2. — Distribution du potentiel dans la flamme près de deux électrodes tant que leur température n'entraîne pas une émission électronique. L'injection d'oxygène s'effectuant en A crée des ions négatifs et la charge d'espace de la flamme, normalement positive, devient donc moins positive dans cette région. La présence d'un champ électrique accélérateur plus important près de B pourrait expliquer ainsi une émission électronique plus abondante.

trons « chauds ». A partir de 700°C une émission électronique accrue près de l'électrode la plus négative tendrait à ramener les deux électrodes au même potentiel (*fig.* 2).

En conclusion, dans l'étude des flammes, le rôle des gaz électronégatifs et celui de la température des électrodes semblent ainsi nettement dégagés dans leur importance respective.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) J. Debiesse, S. Klein, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3470.
(2) S. Klein, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 657.
(3) S. Klein, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1946.
(4) S. Klein, *Conf. Held at the Central Electricity Laboratories*, Neetherhead Surrey, Angleterre, 7 au 11 mai 1962.
(5) R. Ahrabi et S. Klein, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3228.
(6) A. von Engel et J. R. Conzens, *Proc. Phys. Soc.*, 82, Part 1, n° 525, 1963, p. 85-94.

(*Service d'Électronique physique,*
Centre d'Études nucléaires de Saclay, Seine-et-Oise.)

OPTIQUE THÉORIQUE. — *Développements en fonctions généralisées de Legendre, des termes de la matrice de diffusion d'une particule sphérique, déduits de la théorie de Mie.* Note (*) de M. **Maurice Herman**, présentée par M. Alfred Kastler.

Pour tenir compte de la polarisation dans le transfert du rayonnement en milieu diffusant, le symbolisme matriciel de Kuščer introduit un développement des termes de la matrice de diffusion en séries de fonctions généralisées de Legendre. Nous avons calculé les coefficients de ces développements pour une particule sphérique à partir des coefficients A_n et B_n des fonctions de diffusion classiques de Mie.

On sait [1] que, dans l'étude du transfert radiatif en milieux diffusants, tenir compte des phénomènes de polarisation amène à caractériser la lumière diffuse par une matrice intensité à quatre paramètres; la fonction de diffusion du milieu, $p(\cos\theta)$ est alors remplacée par une matrice $\mathbf{P}(\cos\theta)$ à seize termes, θ étant l'angle de diffusion.

Kuščer [2], décomposant le champ lumineux en deux vibrations circulaires inverses, a déduit de la théorie de Mie, pour une particule sphérique d'indice relatif m, de coefficient de diffusion K et de paramètre de Mie α ($\alpha = 2\pi r \lambda^{-1}$), la forme de la matrice $\mathbf{P}(\cos\theta)$, dont les éléments $p_m^n(\cos\theta)$ s'écrivent

$$(1)\quad \begin{cases} p_2^2 = p_0^0 = p_{-0}^{-0} = p_{-2}^{-2} = \alpha^{-2}\mathrm{K}^{-1}(\mathrm{S}_2+\mathrm{S}_1)(\mathrm{S}_2^*+\mathrm{S}_1^*), \\ p_0^2 = p_2^0 = p_{-0}^{-2} = p_{-2}^{-0} = \alpha^{-2}\mathrm{K}^{-1}(\mathrm{S}_2+\mathrm{S}_1)(\mathrm{S}_2^*-\mathrm{S}_1^*), \\ p_0^{-2} = p_{-0}^{2} = p_{-2}^{0} = p_2^{-0} = \alpha^{-2}\mathrm{K}^{-1}(\mathrm{S}_2-\mathrm{S}_1)(\mathrm{S}_2^*+\mathrm{S}_1^*), \\ p_2^{-2} = p_{-2}^{2} = p_0^{-0} = p_{-0}^{0} = \alpha^{-2}\mathrm{K}^{-1}(\mathrm{S}_2-\mathrm{S}_1)(\mathrm{S}_2^*-\mathrm{S}_1^*). \end{cases}$$

Les indices ± 2, ± 0 sont choisis par convention; les quantités S_1 et S_2 et leurs complexes conjugués S_1^*, S_2^*, fonctions de θ, sont les fonctions de diffusion classiques de Mie [3] exprimées par des séries de polynomes de Legendre et de leurs dérivées avec des coefficients A_n et B_n largement tabulés.

Kuščer suppose que les éléments $p_m^n(\mu)$, avec $\mu = \cos\theta$, peuvent s'écrire

$$(2)\quad p_m^n(\mu) = \sum_{l=\sup(|m|,|n|)}^{\infty} \mathrm{P}_{mn}^l(\mu)\,\beta_{mn}^l,$$

où les $\mathrm{P}_{mn}^l(\mu)$ sont les fonctions généralisées de Legendre, introduites par Gel'Fand et Sapiro [4]. Toutes les fonctions sont ici normalisées avec la norme $2/(2l+1)$.

Avec les équations (1) et (2), l'équation matricielle de transfert prend une forme qui permet un développement simple en fonction de l'azimuth, d'où l'intérêt de calculer les coefficients β_{mn}^l. Les relations (1) et les propriétés de polynomes de Legendre permettent de montrer que

$$(3)\quad \beta_{22}^l = \beta_{-2-2}^l; \quad \beta_{00}^l = \beta_{-0-0}^l; \quad \beta_{2-2}^l = \beta_{-22}^l; \quad \beta_{0-0}^l = \beta_{-00}^l;$$

$$(4)\quad \beta_{20}^l = \beta_{02}^l = \beta_{-2-0}^l = \beta_{-0-2}^l; \quad \beta_{2-0}^l = \beta_{-02}^l = \beta_{0-2}^l = \beta_{-20}^l.$$

Pour le régime asymptotique de grande profondeur, si l'on regroupe les équations scalaires correspondantes, de façon à faire réapparaître les paramètres de Stokes dont la signification physique est plus immédiate, les équations finales dont ils sont solutions s'établissent en fonction de combinaisons des six β^l_{mn} indépendants, qu'on notera

$$(5)\quad \beta_l=\beta^l_{00}+\beta^l_{0-0} \quad \text{avec} \quad \sum_{l=0}^{\infty}\beta_l P_l(\mu) = 2\alpha^{-2}K^{-1}(S_2S_2^* + S_1S_1^*) = 2\alpha^{-2}K^{-1}f_{(\beta)},$$

$$(6)\quad \gamma_l=\beta^l_{02}+\beta^l_{2-0} \quad » \quad \sum_{l=2}^{\infty}\gamma_l P^l_2(\mu) = 2\alpha^{-2}K^{-1}(S_2S_2^* - S_1S_1^*) = 2\alpha^{-2}K^{-1}f_{(\gamma)},$$

$$(7)\quad \delta_l=\beta^l_{00}-\beta^l_{0-0} \quad » \quad \sum_{l=0}^{\infty}\delta_l P_l(\mu) = 2\alpha^{-2}K^{-1}(S_2^*S_1 + S_1^*S_2) = 2\alpha^{-2}K^{-1}f_{(\delta)},$$

$$(8)\quad -i\varepsilon_l=\beta^l_{02}-\beta^l_{2-0} \quad » \quad \sum_{l=2}^{\infty}\varepsilon_l P^l_2(\mu) = 2\alpha^{-2}K^{-1}(iS_2^*S_1 - iS_1^*S_2) = 2\alpha^{-2}K^{-1}f_{(\varepsilon)},$$

$$(9)\quad \zeta_l=\beta^l_{22}-\beta^l_{-2+2} \quad » \quad \sum_{l=2}^{\infty}\beta^l_{22} P^l_{22}(\mu) = \alpha^{-2}K^{-1}(S_1+S_2)(S_1^*+S_2^*),$$

$$(10)\quad \alpha_l=\beta^l_{22}+\beta^l_{-2+2} \quad » \quad \sum_{l=2}^{\infty}\beta^l_{+2-2} P^l_{+2-2} = \alpha^{-2}K^{-1}(S_1-S_2)(S_1^*-S_2^*).$$

Ce sont ces quantités dont on a déduit ici les expressions exactes à partir de la théorie de Mie, pour une particule de paramètres (α, K et m), expressions données en fonction des coefficients complexes A_n et B_n des séries de Mie; le passage aux β^l_{mn} est immédiat.

On a, dans une première étape, développé en séries de $P_l(\mu)$ les quantités $f_{(x)}$ où $x=\beta$, γ, δ, ε, en suivant une méthode établie par Sekera [5] qui développe les produits $S_i.S_j^*$ en séries infinies de $P_l(\mu)$.

Pour les quatre développements cherchés, on obtient la forme générale

$$(11)\qquad f_{(x)}=\sum_{k=0}^{\infty}p_k^{(x)}P_k(\mu),$$

$$(12)\qquad p_{2k}=\sum_{n=k}^{\infty}\left[\frac{(4k+1)H_{n-k}}{(2n+2k+1)H_{n+k}}\right]\sum_{i=0}^{k}H_{k+i}H_{k-i}(1+\delta_{i0})^{-1}W_{in}^{(x)},$$

$$(13)\qquad p_{2k+1}=\sum_{n=k}^{\infty}\left[\frac{(4k+3)H_{n-k}}{(2n+2k+3)H_{n+k+1}}\right]\sum_{i=0}^{k}H_{k+i+1}H_{k-i}V_{in}^{(x)},$$

où

$$H_s=(2s)!\,2^{-2s}(s!)^{-2} \quad \text{et} \quad \delta_{i0}=0 \text{ ou } 1 \quad \text{quand} \quad i\neq 0 \quad \text{ou} \quad i=0,$$

$$(14)\quad W_{in}^{(\beta)}=+2[\mathrm{Re}(D_{n-i})\mathrm{Re}(D_{n+i})+\mathrm{Im}(D_{n-i})\mathrm{Im}(D_{n+i}) + \mathrm{Re}(C_{n-i})\mathrm{Re}(C_{n+i})+\mathrm{Im}(C_{n-i})\mathrm{Im}(C_{n+i})],$$

$$(15)\quad W_{in}^{(\gamma)}=+2[\mathrm{Re}(D_{n-i})\mathrm{Re}(D_{n+i})+\mathrm{Im}(D_{n+i})\mathrm{Im}(D_{n-i}) - \mathrm{Re}(C_{n-i})\mathrm{Re}(C_{n+i})-\mathrm{Im}(C_{n-i})\mathrm{Im}(C_{n+i})],$$

$$(16)\quad W_{ln}^{(\delta)} = -2[\mathrm{Re}(C_{n-i})\,\mathrm{Re}(D_{n+i}) + \mathrm{Im}(C_{n-i})\,\mathrm{Im}(D_{n+i}) + \mathrm{Re}(C_{n+i})\,\mathrm{Re}(D_{n-i}) + \mathrm{Im}(C_{n+i})\,\mathrm{Im}(D_{n-i})],$$

$$(17)\quad W_{ln}^{(\varepsilon)} = +2[\mathrm{Im}(C_{n-i})\,\mathrm{Re}(D_{n+i}) - \mathrm{Re}(C_{n-i})\,\mathrm{Im}(D_{n+i}) + \mathrm{Im}(C_{n+i})\,\mathrm{Re}(D_{n-i}) - \mathrm{Re}(C_{n+i})\,\mathrm{Im}(D_{n-i})].$$

Les $V_{ln}^{(x)}$ se déduisant des $W_{ln}^{(x)}$ en changeant le signe qui précède le crochet et en remplaçant l'indice $n+i$ par $n+i+1$. Enfin dans ces expressions Re et Im désignent les parties réelle et imaginaire des quantités complexes :

$$(18)\quad C_k = k^2 B_k + (2k+1)\sum_{j=0}^{\infty}(A_{k+2j+1} - B_{k+2j+2}),$$

$$(19)\quad D_k = k^2 A_k + (2k+1)\sum_{j=0}^{\infty}(B_{k+2j+1} - A_{k+2j+2}),$$

où A_n et B_n sont les coefficients complexes des séries de Mie.

Ensuite on a développé $P_l(\mu)$ en séries de $P_2^m(\mu)$, $P_{22}^m(\mu)$ et $P_{2-2}^m(\mu)$. A partir des définitions de $P_2^m(\mu)$, $P_{2\pm2}^m(\mu)$, des équations différentielles satisfaites par les $P_l(\mu)$ et des relations d'orthogonalité de ces polynomes, on obtient

$$(20)\quad \begin{cases} P_l(\mu) = \sum_{p=0}^{\infty} \varphi_{l+2p}^{(l)} P_2^{l+2p}(\mu) \quad \text{avec} \quad \varphi_l^{(l)} = -\sqrt{\dfrac{l(l-1)}{(l+1)(l+2)}} \\ \text{et, si } p \neq 0 : \quad \varphi_{l+2p}^{(l)} = (4l+8p+2)\sqrt{\dfrac{(l+2p-2)!}{(l+2p+2)!}}, \end{cases}$$

$$(21)\quad \begin{cases} P_l(\mu) = \sum_{p=l}^{\infty} \Psi_p^{(l)} P_{22}^p(\mu) \quad \text{avec} \quad \Psi_l^{(l)} = +\dfrac{l(l-1)}{(l+1)(l+2)} \\ \text{et si, } p \neq l : \quad \Psi_p^{(l)} = (-1)^{l-p+1}(4p+2)\dfrac{(p-2)!}{(p+2)!}[3l(l+1) - p(p+1) + 2], \end{cases}$$

$$(22)\quad P_l(\mu) = \sum_{p=l}^{\infty} \chi_p^{(l)} P_{2-2}^p(\mu) \quad \text{avec} \quad \chi_p^{(l)} = (-1)^{l-p}\Psi_p^{(l)}.$$

On peut alors donner les expressions finales des coefficients cherchés. Pour β_l et δ_l elles sont immédiates à partir de (5), (7), (11), (12), (13), (14) et (16) :

$$(23)\quad \beta_l = 2\alpha^{-2}K^{-1}p_l^{(\beta)},$$

$$(24)\quad \delta_l = 2\alpha^{-2}K^{-1}p_l^{(\delta)}.$$

Pour γ_l et ε_l, en composant (6), (8), (11), (12), (13), (15), (17) et (20) on aura

$$(25)\quad \gamma_{2l} = 2\alpha^{-2}K^{-1}\sum_{k=0}^{l}\varphi_{2l}^{(2k)}p_{2k}^{(\gamma)} \quad \text{et} \quad \gamma_{2l+1} = 2\alpha^{-2}K^{-1}\sum_{k=0}^{l}\varphi_{2l+1}^{(2k+1)}p_{2k+1}^{(\gamma)},$$

$$(26)\quad \varepsilon_{2l} = 2\alpha^{-2}K^{-1}\sum_{k=0}^{l}\varphi_{2l}^{(2k)}p_{2k}^{(\varepsilon)} \quad \text{et} \quad \varepsilon_{2l+1} = 2\alpha^{-2}K^{-1}\sum_{k=0}^{l}\varphi_{2l+1}^{(2k+1)}p_{2k+1}^{(\varepsilon)}.$$

Enfin, en comparant (9), (10) et (5), (7) on voit que

$$2\sum_{l=2}^{\infty}\beta_{22}^{l}\,P_{22}^{l}(\mu)=\sum_{l=0}^{\infty}P_l(\mu)\,(\beta_l+\delta_l),$$

$$2\sum_{l=2}^{\infty}\beta_{2-2}^{l}\,P_{2-2}^{l}(\mu)=\sum_{l=0}^{\infty}P_l(\mu)\,(\beta_l-\delta_l).$$

En développant par (21) et (22) les seconds membres de ces équations et en identifiant les coefficients des $P_{22}^{l}(\mu)$ et $P_{2-2}^{l}(\mu)$ on aura l'expression de β_{22}^{l} ou β_{2-2}^{l} en fonction des β_l et δ_l; d'où enfin

$$(27)\qquad \alpha_l=\chi_l^{(l)}\beta_l+\sum_{j=1}^{\left[\frac{l}{2}\right]}\beta_{l-2j}\chi_l^{(l-2j)}-\sum_{j=0}^{\left[\frac{l-1}{2}\right]}\delta_{l-2j-1}\chi_l^{(l-2j-1)},$$

$$(28)\qquad \zeta_l=\chi_l^{(l)}\delta_l+\sum_{j=1}^{\left[\frac{l}{2}\right]}\delta_{l-2j}\chi_l^{(l-2j)}-\sum_{j=0}^{\left[\frac{l-1}{2}\right]}\beta_{l-2j-1}\chi_l^{(l-2j-1)},$$

où $\chi_l^{(k)}$ est donné par (22) et où $[j/2]=j/2$ ou $(j-1)/2$ suivant que j est pair ou non.

Les expressions (23) à (28) résolvent le problème.

La vérification numérique a été faite pour $\alpha=2$ avec $m=1{,}20$ en comparant les $p_m^n(\mu)$ calculés à partir du développement (2) avec ceux déduits des tables de Asley-Cobb ([6]) établies directement à partir des séries de Mie; pour β_l, nos résultats sont en accord avec ceux de Chiao Min Chu et Churchill ([7]), obtenus à partir d'un développement de forme différente.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

([1]) S. Chandrasekhar, *Radiative Tranfer*, Clarendon Press, Oxford, 1950.
([2]) I. Kuščer, *Optica Acta*, 6, n° 1, 1959, p. 42-51.
([3]) H. C. Van de Hulst, *Light scattering by small particules*, Chapman et Hall, London, 1957.
([4]) I. M. Gel'Fand et Z. Ya Sapiro, *Amer. Math. Soc. Trans.*, 2, 1956, p. 207.
([5]) Z. Sekera, University of California at Los Angeles, Scientific Report n° 5, Contract n° AF 19 (122)-239.
([6]) L. E. Ashley et C. M. Cobb, *J. Opt. Soc. Amer.*, 48, 1958, p. 261.
([7]) S. W. Churchill et C. M. Chu, *J. Opt. Soc. Amer.*, 45, 1955, p. 958 et 47, 1957, p. 81.

(Institut de Physique, 50, rue Gauthier-de-Chatillon, Lille, Nord.)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Émission stimulée simultanée dans l'hélium 4 et dans l'hélium 3.* Note (*) de MM. **Roger Der Agobian**, **Jean-Louis Otto**, **Roland Cagnard** et **Rolland Échard**, présentée par M. Louis de Broglie.

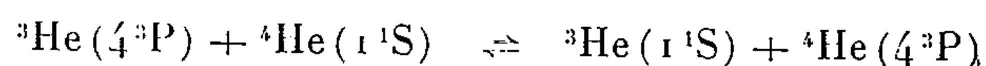
Dans une Note précédente (1), nous avions mentionné l'observation de la transition $3^3D - 4^3P$ de l'hélium ($\lambda = 19\,542$ Å), en émission stimulée. Poursuivant ces expériences, nous avons pu observer simultanément en émission stimulée les transitions $3^3D - 4^3P$ et $4^3P - 7^3D$ (*fig.* 1). La seconde de $\lambda = 20\,608$ Å a été découverte par Patel et coll. (2). Les pressions optimales d'oscillation de ces deux transitions sont assez différentes dans nos conditions expérimentales (tube de 9 mm de diamètre) : 0,2 torr pour la transition $3^3D - 4^3P$ et 5 torrs environ pour $4^3P - 7^3D$, ce qui rend assez critique leur oscillation simultanée que nous avons observée au voisinage de 0,3 torr.

Par ailleurs, l'utilisation d'hélium 3 nous a permis de mettre en évidence l'émission stimulée de la transition $3^3D - 4^3P$ de cet isotope. La puissance délivrée par l'oscillateur optique sur cette transition est sensiblement la même avec les deux variétés d'hélium.

La figure 2 représente les variations d'intensité de ces deux raies mesurées avec un tube à décharges de 9 mm de diamètre intérieur et de 7,50 m de longueur, la puissance d'excitation étant maintenue constante. Le déplacement de la pression optimale vers les hautes pressions, quand on passe de ^{4}He à ^{3}He peut être attribué au libre parcours moyen plus grand de la variété plus légère. De plus, nous avons pu observer qu'un mélange des deux variétés d'hélium permet d'obtenir l'oscillation simultanée des deux transitions $3^3D - 4^3P$. Ceci ne se produit cependant que dans des limites assez étroites de composition qui sont dans nos conditions expérimentales :

$$0,45 < \frac{p(^3\mathrm{He})}{p(^3\mathrm{He}) + p(^4\mathrm{He})} \leq 0,6.$$

Ceci peut s'interpréter si l'on remarque que les niveaux supérieurs 4^3P des deux variétés d'hélium sont extrêmement voisins ($\Delta E \simeq 4 \cdot 10^{-5}$ eV) de sorte que la réaction d'échange :



$$^3\mathrm{He}(4\,^3P) + {}^4\mathrm{He}(1\,^1S) \rightleftharpoons {}^3\mathrm{He}(1\,^1S) + {}^4\mathrm{He}(4\,^3P)$$

a une section efficace particulièrement importante qu'on peut estimer à 10^{-13} cm^2 environ si l'on se réfère à Mott et Massey (3).

La figure 3 représente un enregistrement où les deux raies ont une intensité sensiblement égale. Notons qu'il est possible d'obtenir ces raies avec des intensités dans un rapport quelconque en variant simplement

la composition du mélange. Grâce à l'émission stimulée, on peut déterminer très simplement et avec précision le déplacement isotopique du centre de gravité $\Delta\nu(^3\mathrm{He} - {}^4\mathrm{He})$; on obtient ainsi pour la transition $3^3\mathrm{D} - 4^3\mathrm{P}$:

$$\Delta\nu = -288 \pm 3 \text{ mK}.$$

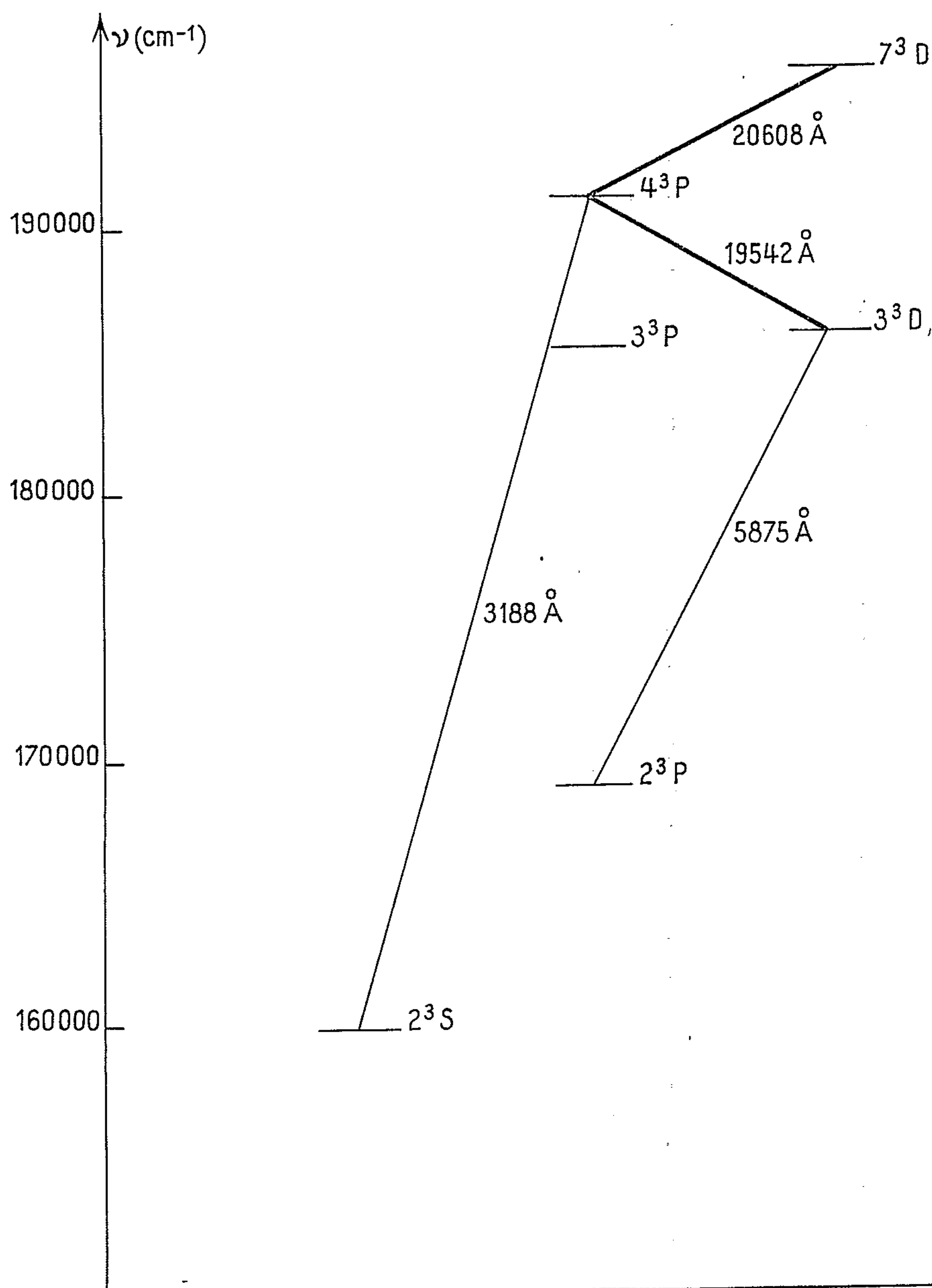


Fig. 1. — Transitions stimulées de l'hélium.

L'étude du déplacement isotopique de l'hélium a été effectuée expérimentalement par Bradley et Kuhn (4), par Fred et coll. (5) et par Brochard et coll. (6) pour un certain nombre de transitions entre niveaux triplets ou singulets. Mais leurs déterminations n'ont porté que sur la partie visible

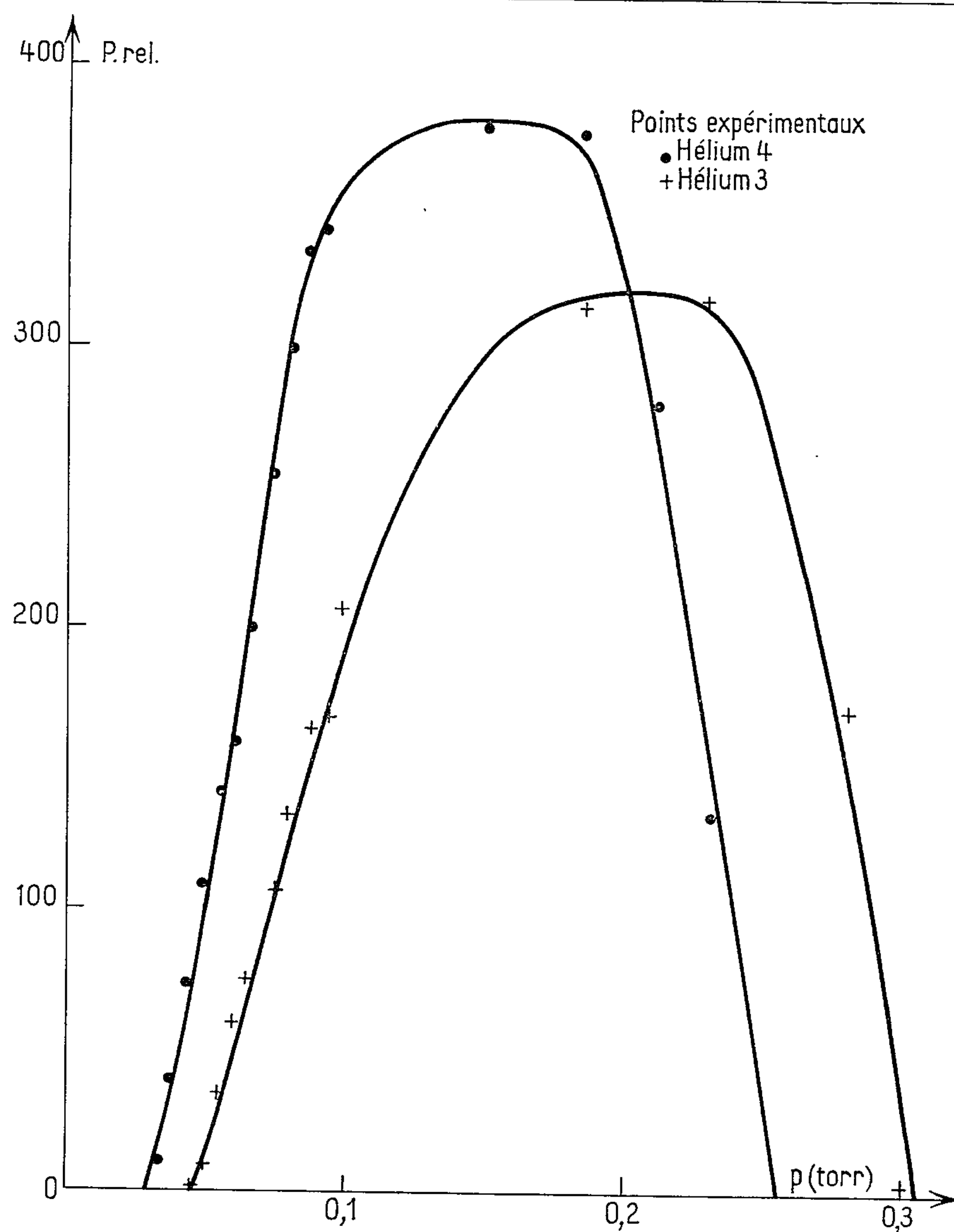


Fig. 2. — Intensité de la transition $3\,^3D - 4\,^3P$ dans ^4He et dans ^3He.

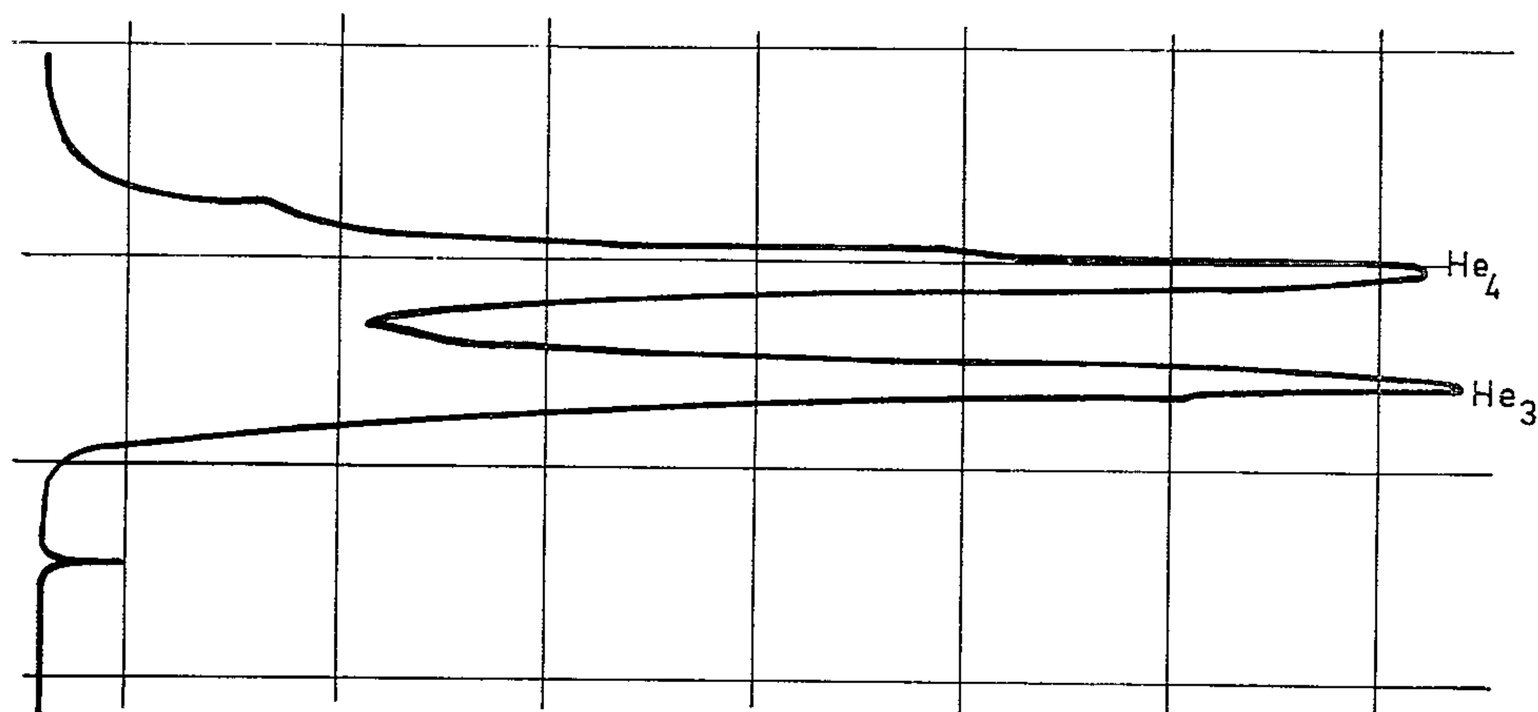


Fig. 3. — Enregistrement des deux raies à 19 542 Å.
P_{tot} = 0,3 torr avec 52 % de ^3He.

du spectre, le proche ultraviolet et le proche infrarouge. On peut cependant déduire de leurs résultats à l'aide de la méthode de Kuhn le déplacement isotopique de la transition $3\,^3D - 4\,^3P$, on trouve ainsi

$$\Delta\nu = -\,283 \pm 10\ \text{mK},$$

ce qui est tout à fait concordant avec nos résultats expérimentaux et autorise à croire qu'au moins les plus intenses des composantes de structure fine ou hyperfine de ces raies sont présentes dans l'oscillation détectée.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) R. Cagnard, R. Der Agobian, R. Échard et J. L. Otto, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1044.

(2) C. K. N. Patel, W. R. Bennett Jr, W. L. Faust et R. A. Mac Farlane, *Phys. Rev. Lett.*, 9, 1962, p. 102.

(3) N. F. Mott et H. S. W. Massey, *The Theory of atomic collisions*, Oxford, 1948

(4) L. C. Bradley et H. G. Kuhn, *Proc. Roy. Soc.*, A, 209, 1951, p. 325.

(5) M. Fred, F. S. Tomkins, J. K. Brody et M. Hamermesh, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 406.

(6) J. Brochard, H. Chantrel et P. Jacquinot, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 515.

(*Laboratoire Central de Télécommunications,*
46, *avenue de Breteuil, Paris,* 7e.)

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Effets de stimulation multiple dans l'interaction de plusieurs ondes de bosons.* Note (*) de M. **Guy Mayer**, présentée par M. Maurice Ponte.

On considère des interactions élémentaires entre lumière et matière, où le nombre de bosons produits peut être supérieur de plusieurs unités au nombre de bosons incidents. De telles interactions, souvent trop faibles pour être décelées expérimentalement dans des conditions normales peuvent produire des phénomènes considérables dès que l'excitation est assez intense pour mettre en jeu les effets de stimulation.

Le cas d'un photon donnant naissance par interaction avec la matière à plusieurs phonons identiques et à un photon est particulièrement discuté à cause de ses incidences possibles sur les effets Raman stimulés et sur la réalisation de systèmes stimulés à gain croissant.

Dans les expériences de Woodbury (1), une excitation lumineuse intense provoque notamment une stimulation très forte de la première raie Stokes qui correspond à l'effet Raman classique relativement faible. Les expériences de Chiao, Townes et Stoicheff (2) montrent de même un fort effet Brillouin stimulé correspondant à la diffusion Brillouin normale.

Le but de cette Note est de préciser les conditions d'obtention d'effets stimulés forts correspondant à des effets « spontanés » trop faibles pour être décelés directement.

C'est dans le travail d'Ehrenfest et Einstein (3) que se trouvent les équations fondamentales nécessaires. Ces auteurs ont considéré des interactions lumière-matière caractérisées par des « actes élémentaires » où disparaissent et apparaissent plusieurs bosons et ont trouvé les lois qui devaient les régir pour que matière et lumière puissent demeurer en équilibre statistique. La notion d'acte élémentaire est cruciale pour l'application de ces équations.

Nous réécrivons comme Dirac les équations fondamentales en utilisant des nombres n de bosons par modes au lieu des densités d'énergie utilisées originellement (3).

Acte élémentaire I. — Un photon absorbé, un photon émis; la molécule est laissée dans un état 2 différent de l'état 1.

C'est par exemple la théorie que Hellwarth (4) a proposée de l'effet Raman stimulé. L'état 1 est l'état fondamental de vibration $v = 0$; dans l'état 2, $v = 1$.

Appelons n_S le nombre de photons Stokes-Raman par mode.

Considérons un faisceau progressif de longueur l et comptons ses modes comme M. von Laue (5); on trouve

$$(1) \qquad \frac{dn_S}{dt} = I_L \sigma \lambda_S^4 (1 + n_S) - \frac{c n_S}{l},$$

I_L est l'intensité du faisceau excitateur en photons.s^{-1}.cm^{-2}; sa largeur spectrale est supposée petite devant celle de la raie Raman spontanée;

σ est la section d'interaction Raman par unités de volume, d'angle solide et de largeur spectrale $\Delta\lambda$, λ_S est la longueur d'onde, c sa vitesse.

La quantité $I_L \sigma \lambda_S^4$ considérée par Hellwarth est l'inverse d'un temps τ_{II}. L'équation (1) prévoit une construction exponentielle de l'onde S dès que $c\tau_{II} < l$ et rend compte de l'ordre de grandeur du seuil nécessaire à l'obtention d'effets stimulés dans certains liquides mais prévoit des gains 10^2 fois trop petits [(1) et (6)].

Acte élémentaire II. — Un photon absorbé, un photon et un phonon émis; la molécule reste dans son état initial.

C'est la conception de Bloombergen et Shen (7) de l'effet Raman stimulé. Ils en ont donné une description quantitative fondée sur un modèle classique : à une coordonnée de vibration interne ξ de la molécule correspond une polarisabilité $\alpha_0 + (\partial\alpha/\partial\xi)\xi$. L'onde incidente L de champ électrique E_L se trouve alors couplée à l'onde ν de phonons et à l'onde S Stokes.

Le σ défini ci-dessus peut être relié à $\partial\alpha/\partial\xi$ en supposant le rayonnement Raman spontané dû à une amplitude d'oscillation $\xi_0 \cos\omega_\nu t$ correspondant à une énergie $\hbar\omega_\nu/2$ de l'oscillateur.

En attribuant aux phonons un vecteur d'onde k_ν tel que

$$k_\nu = k_L - k_S \tag{2}$$

et un temps de vie τ_ν, on retrouve bien, moyennant la condition $\tau_\nu \ll \tau_{II}$, le gain prévu par Hellwarth.

Décrivons à présent la situation en termes de nombres de quantas n_S et n_ν divisés par le nombre de modes. L'équation (2) joue un rôle capital (8) : photons S et phonons ν seront chacun de leur côté dispersés sur le même nombre de modes.

On aura, en supposant que n_L reste grand devant n_S et n_ν :

$$\left\{\begin{aligned} \frac{dn_\nu}{dt} &= \frac{n_S + n_\nu}{\tau_{II}} - \frac{n_\nu}{\tau_\nu}, \\ \frac{dn_S}{dt} &= \frac{n_S + n_\nu}{\tau_{II}} - \frac{\partial n_S}{\partial z} c. \end{aligned}\right. \tag{3}$$

La deuxième équation dit que la variation de n_S est égale au nombre de photons créés dans l'élément considéré, plus le nombre de ceux qui y rentrent, moins le nombre de ceux qui en sortent dans la direction z de propagation. La vitesse de groupe des phonons étant petite, un terme en $\partial n_\nu/\partial z$ n'est pas nécessaire dans la première équation.

En un temps de l'ordre de τ_ν, un équilibre sera atteint, n_S et n_ν seront stationnaires en chaque abscisse z, le rapport n_ν/n_S se stabilisera à la valeur τ_ν/τ_{II} et le gain sera celui prévu par Hellwarth, au facteur $1 + (\tau_\nu/\tau_{II})$ près.

Nous avons montré ailleurs (9) les difficultés qu'apportent dans ce tableau les mesures expérimentales (6) de gain β_{exp} de l'ordre de plusieurs cm^{-1}, donc 10^2 fois supérieurs au gain prévu $(1/c\tau_{II})$.

Acte élémentaire III. — Un photon absorbé, un photon et deux phonons identiques émis : les deux molécules impliquées dans un tel acte restent dans leur état initial.

Nous supposons à nouveau que $n_L \gg n_S$ ou n_ν; d'autre part les vecteurs d'onde satisfont à

(4) $$k_L = k_S + 2k_\nu.$$

On appellera encore $1/\tau_{II_2}$ la quantité $I_L \sigma_2 \lambda_S^4$ [*voir* équ. (1)] où σ_2 désigne la section de l'interaction considérée par unités de volume, d'angle solide et de largeur spectrale. Les équations couplées seront ([3]) :

(5) $$\left\{\begin{aligned} \frac{dn_\nu}{dt} &= \frac{2}{\tau_{II_2}}[n_S + 2n_\nu + n_\nu(2n_S + n_\nu)] - \frac{n_\nu}{\tau_\nu}, \\ \frac{dn_S}{dt} &= \frac{1}{\tau_{II_2}}[n_S + 2n_\nu + n_\nu(2n_S + n_\nu)] - \frac{\partial n_S}{\partial z}c. \end{aligned}\right.$$

Le seuil de stimulation de telles interactions sera en général très élevé, σ_2 étant faible.

Pour faire « diverger » les équations (5) on peut imaginer soit d'employer brutalement des intensités I_L très supérieures à $10^9\,\mathrm{W.cm^{-2}}$ sur une longueur de l'ordre du centimètre, soit d'injecter par l'intermédiaire d'une interaction du type II une densité de phonons par mode n_ν telle que

$$n_\nu > \frac{\tau_{II_2}}{\tau_\nu}.$$

Si ce seuil de stimulation multiple vient à être franchi, n_ν et n_S croîtront très vite en z et en t et ne se stabiliseront qu'à l'aide de phénomènes auxiliaires de saturation ou par disparition de I_L.

Application à la génération stimulée de la deuxième raie Raman-Stokes. — Stoicheff ([10]) a montré qu'en émission stimulée la différence de fréquence entre la première raie Stokes S_1 et la deuxième raie Stokes S_2 est exactement égale à la différence entre L et S_1. L'existence de l'anharmonicité exclut donc l'intervention du deuxième niveau excité de vibration dans la production de S_2.

Nous avons vérifié dans le nitrobenzène, en faisceau parallèle, que très près du seuil S_1 et S_2 étaient d'intensités assez voisines alors qu'elles étaient encore à cinq ou six ordres de grandeur en dessous de l'onde L excitatrice. Considérons l'acte élémentaire

$$\hbar\omega_L \to \hbar\omega_{S_2} + 2\hbar\omega_\nu.$$

Bien que la section efficace σ_2 de cette interaction soit petite, elle joue peut-être un rôle dans les effets Raman stimulés des corps où apparaissent quasi simultanément S_1 et S_2, car son coefficient de stimulation comporte un terme en n_ν^2.

Tout démarre par le processus relatif à S_1 décrit par Hellwarth; dès qu'en un point n_ν dépasse τ_{II_2}/τ_{II_1} le gain sur S_2 devient supérieur à celui

de S_1; dès que n_ν dépasse τ_{II_2}/τ_ν, c'est-à-dire quand S_1 a été stimulé d'un facteur $\tau_{II_1}\tau_{II_2}/\tau_\nu^2$ au-dessus du S_1 spontané (il vaut mieux se rapporter à S_1 facile à mesurer) le système « diverge » et n_ν est portée à une valeur très supérieure à la limite $n_{S_1}(\tau_\nu/\tau_{II_1})$ prévue par les équations (3).

Le démarrage du phénomène lié à σ_2 contribuera fortement au gain de S_1, d'une part par l'accroissement de n_ν, d'autre part par le couplage du type σ_1 existant entre S_1 et S_2.

La description exacte de la situation exigera la résolution simultanée des équations (5), des équations (3) et d'une paire d'équations analogues aux équations (3) pour décrire le couplage direct σ_1 de S_1, S_2 et ν. n_{S_1}, n_{S_2} et n_ν sont des fonctions de z et de t.

En comparant les équations (2) et (4), on voit que la dispersion du corps considéré va poser un problème.

Des calculs similaires peuvent être faits à propos d'une éventuelle interaction

$$\hbar\omega_L \to \hbar\omega_{S_3} + 3\hbar\omega_\nu$$

donnant lieu à une troisième raie Stokes, etc. σ_3 sera plus faible mais le terme de stimulation sera en n_ν^3.

Une approximation très grossière laisse prévoir $\sigma_2/\sigma_1 \sim 10^{-4}$.

L'existence des termes σ_2, σ_3, ... est liée à des interactions entre molécules voisines. Ces interactions non prévues dans la théorie de Placzek relative à σ_1 se manifestent déjà par une plus grande anisotropie ([11]) du rayonnement S_1 spontané qui favorise la diffusion en avant, par une plus grande intensité de Raman spontané et de dépolarisation de la lumière en phase liquide qu'en phase gazeuse.

La particularité fondamentale des interactions du type III, où plusieurs bosons identiques sont produits simultanément, est de pouvoir donner aux ondes émergentes une amplification d'abord croissante au cours du temps.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) E. J. Woodbury, 3e *Conférence d'Électronique quantique*, Dunod, Paris, 1963, p. 1577.
(2) R. Y. Chiao, C. H. Townes et B. P. Stoicheff, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 1964, p. 592.
(3) A. Einstein et P. Ehrenfest, *Z. Physik*, 19, 1923, p. 301.
(4) R. W. Hellwarth, *Appl. Opt.*, 2, 1963, p. 847.
(5) M. von Laue, *Ann. Phys.*, 44, 1914, p. 1197.
(6) G. Bret, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2991.
(7) N. Bloombergen et Y. R. Shen, *Phys. Rev. Let.*, 12, 1964, p. 504.
(8) Le Professeur Blommbergen nous a précisé personnellement ce point.
(9) G. Bret, F. Gires et G. Mayer, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3215.
(10) B. P. Stoicheff, *Phys. Let.*, 7, 1963, p. 186.
(11) A. I. Sokolovskaya et P. D. Simova, *Optics and Spectroscopy*, 15, 1963, p. 338.

(*Compagnie Générale de T. S. F., Orsay, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTRONIQUE QUANTIQUE. — *Raies laser ultraviolettes dans le néon, l'argon et le xénon.* Note (*) de MM. **Lucien Dana**, **Pierre Laures** et **Raymond Rocherolles**, présentée par M. Alfred Kastler.

Nous avons observé 29 raies laser ultraviolettes dans des gaz rares ou des mélanges de gaz rares. Récemment Bridges et Chester (1) ont observé également de nombreuses raies dans cette partie du spectre qui s'étend de 2 800 à 4 000 Å. Nous avons reproduit et vérifié une partie de leurs résultats et nous avons mis en évidence de nouvelles transitions ultraviolettes que nous présentons ici.

Description de la méthode expérimentale. — 1. *Laser et alimentation.* — Le tube laser utilisé mesure 1,5 m de longueur et son diamètre est de 8 mm. Il est excité par les décharges d'un banc de condensateurs de 0,3 μF chargé sous une tension que nous avons fait varier de 4 à 10 kV. La décharge est amorcée par une impulsion de déclenchement courte de 30 kV amenée par des bagues externes au tube laser. Les miroirs du Perot-Fabry sont constitués par des couches multidiélectriques ayant leur réflectance maximale soit à 3 500, soit à 3 000 Å. La pression des gaz a été mesurée à l'aide d'une jauge Pirani étalonnée pour l'air.

2. *Spectrographe.* — On utilise un spectrographe Wadsworth dont la distance focale est 1,50 m. Il est ouvert à F/22 et le réseau a 590 traits/mm. La surface gravée a 64 × 41 mm et la résolution est supérieure à 0,1 Å dans le premier ordre. La dispersion est à peu près constante et vaut en moyenne 11,1 Å/mm dans le premier ordre et l'ultraviolet. Le film courbé a 50 cm de longueur; après développement il est séché lentement à l'air pour éviter la contraction de la gélatine.

3. *Dépouillement. Précision.* — Le dépouillement des spectrogrammes est délicat. La position du centre des raies repérée à 0,1 mm près sur l'enregistrement, ce qui correspond à 5 μ sur le film, valeur précisément égale à la largeur de l'image de la fente d'entrée. On détermine la longueur d'onde d'une raie laser par interpolation avec des raies d'une lampe de

Tableau des conditions expérimentales.

Repère.	R_{max} (Å).	Pressions des gaz.
1	3 000	Mélange 10^{-2} torr de Né + 10^{-2} torr de Xé, puis pression totale ramenée à 5.10^{-3} torr
2	3 500	Id.
3	3 500	Id.
4	3 500	Né 3.10^{-2} torr
5	3 500	Né 2.10^{-2} torr
6	3 500	Né 5.10^{-3} torr + A 2.10^{-2} torr
7	3 500	Né 5.10^{-3} torr + A 3.10^{-2} torr
8	3 500	Né 5.10^{-3} torr + A 4.10^{-2} torr
9	3 500	Né : traces + A 7.10^{-3} torr
10	3 500	Né : traces + A 5.10^{-4} torr

Conditions expérimentales (Repère).	λ mesurée (Å) dans l'air.	σ mesuré (cm⁻¹). pour le vide.	Transition probable. Ion.	Niveau supérieur.	Niveau inférieur.	λ calculée (Å).	Transition observée par Bridges et Chester. λ mesurée (Å).	Attribution.
10	2 884,5 ± 1	34 657,89	*A III*	$4p'\,^3P_2$	$4s'\,^3D^0_3$	2 884,45	–	–
6-7-9	2 913,32	34 315,05	*A IV*	$4p\,^2D^0_{5/2}$	$4s\,^2P_{3/2}$	2 913,00	2 912,8 ± 0,5	A IV
7	2 926,36	34 162,15	*A IV*	$4p\,^2D^0_{3/2}$	$4s\,^2P_{1/2}$	2 926,27	2 926,8 ± 0,5	A IV
6-7-8-9-10	3 002,79 ± 0,2	33 292,66	A II	$(3p_1)\,5f\,[2]^0_{5/2}$	$(^1D)\,3d\,^2D_{3/2}$	3 002,961	3 002,5 ± 0,5	A II
1 à 10	3 079,83	32 459,90	*Né III*	$3p''\,^3P_0$	$3s''\,^1P^0_1$	3 079,86	3 079,7 ± 0,3	–
1-3	3 306,16	30 237,87	A II	$(3p_2)\,5f\,[2]^0_{3/2}$	$3d\,^2P_{1/2}$	3 306,44	3 306,4 ± 0,5	Xé III
			Xé III	$nx'\,37_{3,2}$	$6p'\,^3D_3$	3 306,53	–	–
1	3 319,63	30 115,17	Xé III	$6p''\,32_1$	$6s''\,^3P^0_2$	3 319,55	–	–
3	3 319,69	30 114,63	*Né II*	$3p'\,^2P^0_{1/2}$	$3s'\,^2D_{3/2}$	3 319,75	–	–
1	3 323,65	30 078,75	A III	$4p''\,^3D_3$	$3d''\,^3D^0_3$	3 323,58	–	–
3	3 323,92	30 076,31	*Né II*	$3p\,^2P^0_{3/2}$	$3s\,^2P_{3/2}$	3 323,77	3 324 ± 0,5	Né II
4-5	3 324,37	30 072,24	–	–	–	–	–	–
4	3 329,02	30 030,23	*Né II*	$3d\,^4D_{7/2}$	$3p\,^4D^0_{7/2}$	3 329,23	–	–
1	3 330,67	30 015,35	*Né II*	$3d\,^4F_{5/2}$	$3p\,^2D^0_{5/2}$	3 330,73	3 330,8 ± 0,3	–
3-4-5	3 331,07	30 011,75	*Né III*	$3p''\,^3D_2$	$3s''\,^1P^0_1$	3 331,14	–	–
6	3 336,14	29 966,14	*A III*	$4p'\,^3F_4$	$4s'\,^3D^0_3$	3 336,13	3 336 ± 0,5	A III
6	3 344,78	29 888,74	*A III*	$4p'\,^3F_3$	$4s'\,^3D^0_2$	3 344,72	3 344,5 ± 0,5	A III
3	3 345,56	29 881,77	Né II	$4s\,^4P_{1/2}$	$3p\,^2S^0_{1/2}$	3 345,60	–	–
			Né II	$3d\,^4D_{3/2}$	$3p\,^4D^0_{5/2}$	3 345,89	–	–
7	3 358,45 ± 0,5	29 767,09	*A III*	$4p'\,^3F_2$	$4s'\,^3D^0_1$	3 358,49	3 358,3 ± 0,5	A III
3	3 378,30	29 592,19	*Né II*	$3p\,^2P^0_{1/2}$	$3s\,^2P_{1/2}$	3 378,30	3 378,5 ± 0,5	Né II
6	3 378,57	29 589,82	*A II*	$(^1D)\,6p\,^4P^0_{1/2}$	$(^1D)\,3d\,^2D_{3/2}$	3 378,44	–	–

Conditions expérimentales (Repère)	λ mesurée (Å). dans l'air.	σ mesuré (cm⁻¹) pour le vide.	Transition probable. Ion.	Niveau supérieur.	Niveau inférieur.	λ. calculée (Å).	Transition observée par Bridges et Chester. λ mesurée (Å).	Attribution.
4	3 378,88	29 587,11	*Né II*	$3d_4D_{1/2}$	$3p^4D^0_{1/2}$	3 379,31	–	–
			Xé III	$6p''\,{}^3D_2$	$5d''\,15^0_2$	3 379,03	–	–
4	3 393,4	29 461,03	Né II	$3p^2P^0_{3/2}$	$3s^2P_{1/2}$	3 392,86	3 392 ± 0,5	Né II
			Né II	$3d^2D_{3/2}$	$3p^2D^0_{5/2}$	3 393,20	–	–
3	3 454,34	28 940,80	*Xé III*	$6p'\,{}^1D_2$	$6s'\,{}^1D^0_2$	3 454,24	–	–
7	3 510,39 ± 0,5	28 478,72	A II	$4d^4D_{1/2}$	$4p^4P^0_{1/2}$	3 509,78	–	–
6	3 511,30 ± 0,5	28 471,34	Xé II	$29^0_{3/2}$	$5d''\,{}^2D_{5/2}$	3 509,95	–	–
			A III	$4p^3P_2$	$4s^3S^0_1$	3 511,12	3 511,13 ± 0,06	A III
7	3 514,38 ± 0,5	28 446,39	A III	$4p^3P_1$	$4s^3S^0_1$	3 514,18	3 514,15 ± 0,06	A III
6	3 514,46 ± 0,5	28 445,74	*A II*	$4d^4D_{5/2}$	$4p^4P^0_{3/2}$	3 514,38	–	–
7	3 637,33 ± 0,5	27 484,86	*A II*	$5d^4F_{7/2}$	$4p^2D^0_{5/2}$	3 637,03	–	–
6	3 637,89	27 480,63	–	–	–	3 637,89	3 637,86 ± 0,04	A (MIT)
7	3 644,95 ± 0,5	27 427,40	*Né II*	$3d^2P_{3/2}$	$3p^2P^0_{1/2}$	3 644,83	–	–
			Xé II	$6p'\,{}^2P^0_{1/2}$	$5d^2P_{3/2}$	3 644,90	–	–
3-6	3 645,48	27 423,41	A II	$4d^2F_{5/2}$	$4p^2D^0_{3/2}$	3 645,56	–	–
			A II	$4p'\,{}^2F^0_{7/2}$	$3d^4F_{5/2}$	3 645,58	–	–
9-3	3 781,52 ± 0,5	26 436,88	*Xé III*	$6p^3P_2$	$6s^3S^0_1$	3 780,97	3 781,01 ± 0,1	Xé III
			A II	$4d^4D_{7/2}$	$4p^4D^0_{7/2}$	3 780,84	–	–
9	3 795,75 ± 0,5	26 337,78	*A III*	$4p''\,{}^3D_3$	$3d''\,{}^3P^0_2$	3 795,32	3 795,28 ± 0,06	A III
3	4 060,48	24 620,68	Xé III	$6p''\,32_1$	$5d''\,25^0_1$	4 060,41	4 060,48 ± 0,06	Xé III
			A II	$4p^2P^0_{1/2}$	$4s^4P_{3/2}$	4 060,49	–	–

Nota : Les ions en italiques sont les plus probables.

référence, et l'erreur sur la longueur d'onde, après avoir effectué des moyennes sur plusieurs films, est de ± 0,1 Å. Lorsque l'erreur est plus grande, elle est indiquée à la suite du nombre trouvé.

4. *Recherche des niveaux.* — Le grand nombre de niveaux d'énergie des gaz utilisés, et la difficulté d'identification des transitions optiques a nécessité la mise en œuvre d'un programme sur machine numérique. Nous avons introduit tous les niveaux des ions suivants : Né II, Né III, A II, A III, A IV, Xé II, Xé III, Xé IV, contenus dans les tables de Charlotte Moore [2] et recherché systématiquement pour toutes les raies laser observées, toutes les transitions possibles. Parmi celles-ci, les règles de sélection nous ont ensuite guidés dans le choix des transitions retenues.

Conclusions. — *Raies laser du* Né II. — Nous trouvons deux raies laser classées par Bridges et Chester et cinq raies nouvelles, l'une correspondant à une transition fortement permise $3\,p'^2\,P^0_{1/2} - 3\,s'^2\,D_{3/2}$, $\Delta L = \Delta J = +1$, et les quatre autres issues de niveaux électroniques $3\,d$ antisymétriques, analogues à des niveaux de l'argon II, qui sont également à l'origine des raies laser.

Raies du Né III. — Deux raies nouvelles d'intercombinaison, issues de niveaux p, apparaissent.

Raies de A II. — La raie 3 002, 961 Å déjà signalée par Bridges et Chester a été retrouvée; de plus, quatre autres raies issues, comme pour le Né II, de niveaux électroniques d antisymétriques, et correspondant à des transitions tabulées par Minnhagen [3] ont été identifiées.

La raie 3 637,89 Å semble être la raie 3 637,86 Å cataloguée dans les tables du M. I. T. pour l'argon mais non identifiée.

Raies de A III *et* IV. — Nos mesures confirment sept raies laser de Bridges et Chester. Nous trouvons en plus, à 2 884,45 Å, la transition forte $4p'\,{}^3P_2 \rightarrow 4s'\,{}^3D^0_3$, correspondant à $\Delta L = \Delta J = +1$.

Notons que la transition 3 323,58 Å de l'argon III, très proche d'une raie laser du Né II, donne peut-être une émission stimulée; en effet, elle est issue d'un niveau électronique p et $\Delta L = \Delta J = 0$.

Raies du Xé III. — Trois des quatre raies de Bridges et Chester sont retrouvées et nous pouvons ajouter la transition fortement permise 3 454,34 Å, $6p'\,{}^1D_2 \rightarrow 6s'\,{}^1D^2_0$, $\Delta J = \Delta L = 0$ et peut-être la transition 3 319,55 Å, $6p''3_2 \rightarrow 6s''3P^2_0$ issue du même niveau que la raie 4 060,41 Å et 2 983,85 Å (observée par Bridges et Chester).

(*) Séance du 4 janvier 1965.

[1] W. B. Bridges et A. N. Chester, à paraître dans *Journal of Applied Physics*; Research Report n° 313 Hughes Research Labs, Malibu, California.

[2] C. E. Moore, Circular 467, National Bureau of Standards.

[3] L. Minnhagen, *Arkiv für Fysik*, 25, 1963, p. 203.

(Département Recherches physiques de Base, Centre de Recherches de la Compagnie générale d'Électricité, Marcoussis, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Observation d'une nouvelle bande d'absorption optique dans les cristaux de fluorure de lithium irradiés.* Note (*) de M. **Yves Farge**, Mme **Marianne Lambert**, MM. **Bernard Letellier** et **André Guinier**, présentée par M. Francis Perrin.

Des cristaux de fluorure de lithium irradiés au moyen d'électrons de grande énergie (1 à 400 MeV) ou de rayons X (fortes doses), présentent après recuit, une absorption spécifique à 5 000 Å. Les centres colorés responsables de cette bande semblent être des défauts complexes dûs au déplacement des ions halogènes du réseau.

L'étude des centres colorés produits par l'action des rayons X ou γ dans les halogénures alcalins a montré que les atomes déplacés sont un effet d'ionisation : Varley ([1]) explique ainsi la formation des lacunes d'ion négatif par une double ionisation d'un ion négatif du réseau suivie d'une éjection en position interstitielle. Ce mécanisme ne permet pas de concevoir la création de lacunes d'ion positif et les centres colorés observés (F, M, R,...) sont formés à partir de lacunes d'ions négatifs. La figure 1 (courbe *a*) donne la position des bandes d'absorption correspondantes dans le cas du fluorure de lithium : bande F à 2 500 Å, bande M à 4 500 Å, bandes R_1 et R_2 à 3 180 et 3 800 Å.

L'irradiation aux neutrons, à basse température, permet, par contre, d'introduire des défauts dans les deux réseaux d'ions, positifs et négatifs : nous avons pu ainsi observer ([2]) l'apparition d'une bande d'absorption spécifique, correspondant à une longueur d'onde de 5 500 Å, pour des doses de neutrons relativement élevées (supérieures à 10^{16} neutrons/cm^2). Nous avons alors émis l'hypothèse que cette bande était due à la présence d'ions lithium interstitiels.

Les électrons peuvent également déplacer les atomes par chocs directs, avec une section efficace σ_p, lorsqu'ils possèdent une énergie supérieure à l'énergie de seuil E_m. Si E_d est l'énergie de formation d'une paire lacune-interstitiel, les calculs ([3]) donnent les résultats suivants pour le fluorure de lithium :

E_d (eV)	5	10	25
E_m^{Li} (keV)	16	32	80
E_m^F (keV)	43,5	87	217,5
σ_p^{Li} (barns)	35	17,5	7
σ_p^F (barns)	115	57,5	23

La section efficace σ_p ne tient compte que des déplacements primaires ([4]) : la section efficace réelle est plus grande mais reste toutefois inférieure à 100 barns dans le cas du lithium et des électrons de 1 MeV. On ne peut donc espérer déceler la présence de lacunes et interstitiels de lithium que pour des doses supérieures à 5.10^{16} électrons/cm^2 de 1 MeV. Pour

des doses inférieures, l'effet des électrons doit être qualitativement le même que celui des rayons X.

Nous avons donc irradié aux électrons de 1 et 400 MeV des lamelles de fluorure de lithium d'épaisseur comprise entre 2/10 et 4/10 de millimètre et provenant de Harshaw. Les figures 1 et 2 (courbes *a*) donnent les spectres d'absorption de cristaux ayant reçu respectivement $1,5.10^{16}$ et $1,5.10^{15}$ élec-

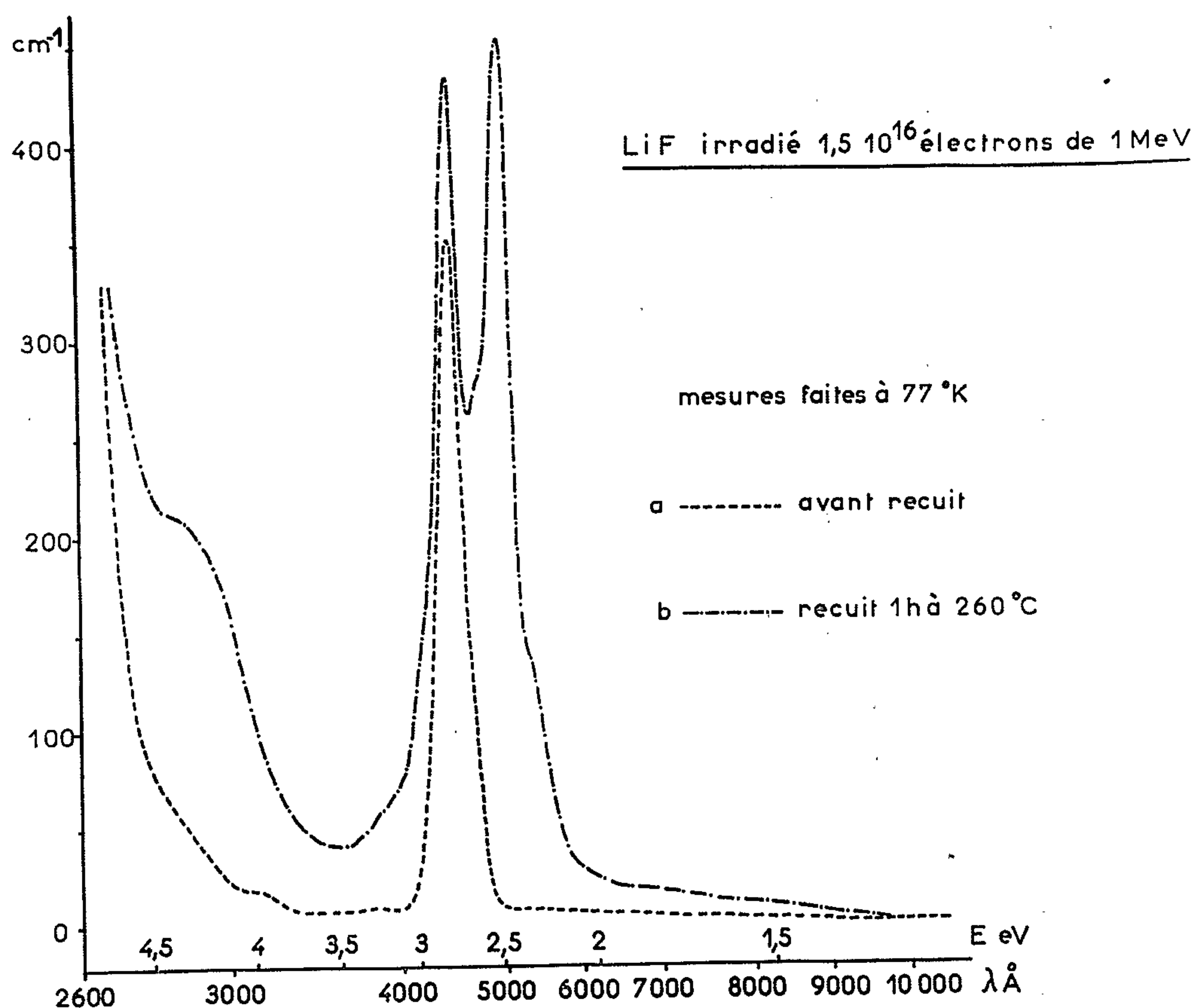


Fig. 1. — Spectres d'absorption d'un cristal ayant reçu $1,5.10^{16}$ électrons/cm².
(*a*) avant tout traitement thermique; (*b*) après recuit à 260°C.

trons/cm² de 1 MeV. Comme il était prévu, le spectre est qualitativement le même que celui d'un cristal irradié aux rayons X. Un recuit de ces cristaux à 250°C fait alors apparaître deux nouvelles bandes : une bande large à 2 900 Å et une autre fine et bien définie à 5 000 Å (*fig.* 1 et *fig.* 2, courbes *b*). Cette bande à 5 000 Å (bande E) qui, pour une dose de $1,5.10^{16}$ électrons/cm², est aussi intense que la bande M, a été observée quel que soit le mode d'irradiation : électrons de 400 MeV, rayons X de 45 keV (forte dose); à notre connaissance elle n'a pas encore été signalée. Le nombre de centres responsables de cette absorption ne devient mesurable que pour une dose supérieure à 10^{15} électrons/cm², il augmente ensuite avec la dose beaucoup plus rapidement que le nombre de centres M.

Un certain nombre d'expériences préliminaires ont été effectuées pour essayer de déterminer la nature des centres E :

1° *Recuit des cristaux.* — L'apparition de la bande E par chauffage à 250°C n'obéit pas à une cinétique d'ordre simple. Par contre, elle disparaît vers 280°C et cette disparition suit une cinétique du premier ordre.

2° *Action d'un rayonnement ionisant.* — Lorsqu'on irradie au moyen de rayons X ou ultraviolets un cristal renfermant des centres E, on observe une disparition progressive des bandes à 2 900 et 5 000 Å, et le spectre d'absorption reprend l'allure donnée par les courbes *a* des figures 1 et 2.

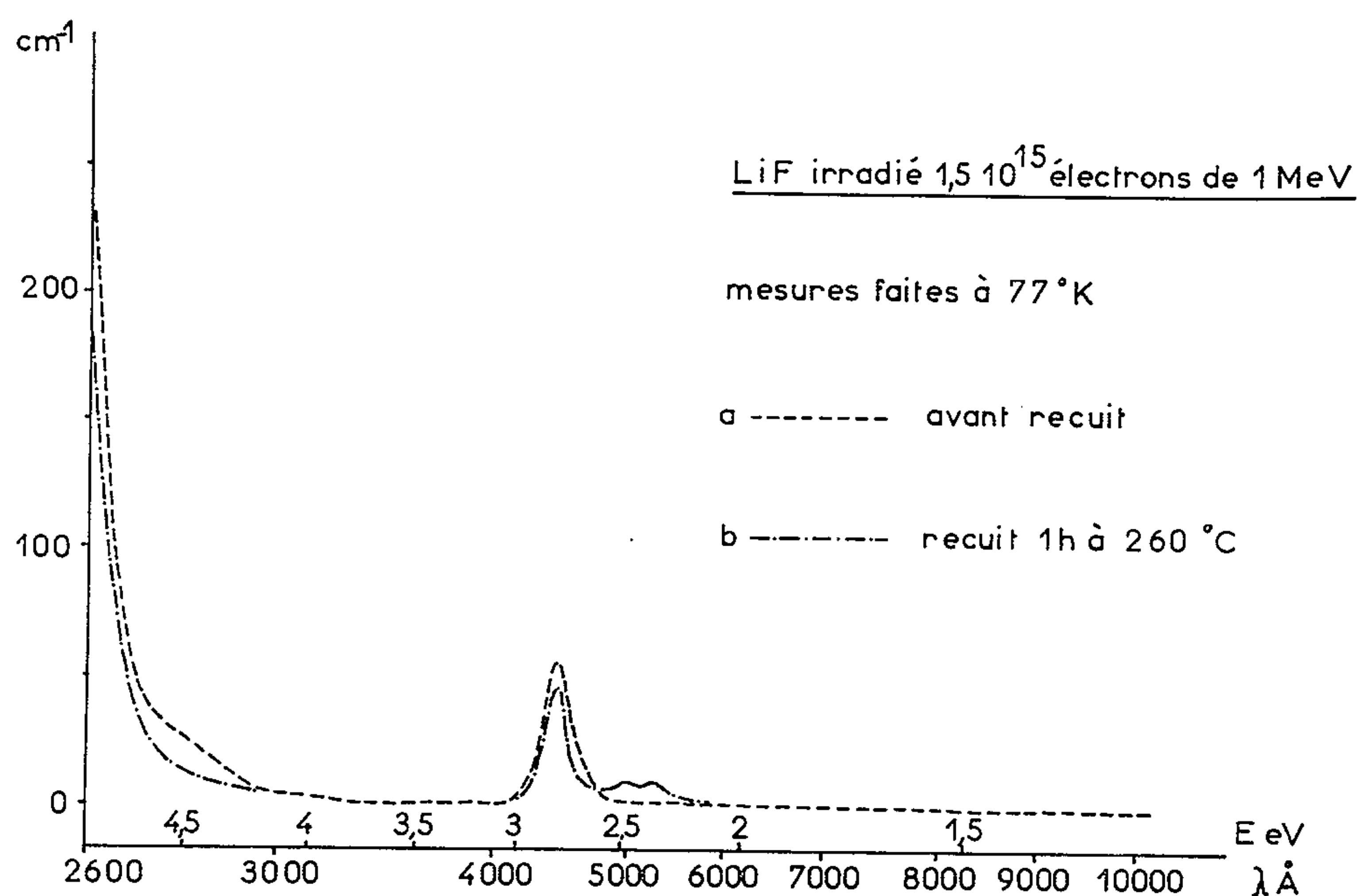


Fig. 2. — Spectres d'absorption d'un cristal ayant reçu $1,5 . 10^{15}$ électrons/cm². (*a*) avant tout traitement thermique; (*b*) après recuit à 260°C.

Cette disparition des centres E suit une cinétique du premier ordre. Un recuit ultérieur à 250°C fait réapparaître la bande E : ceci prouve que le défaut atomique associé au centre E n'a pas disparu par suite de l'irradiation mais que son état électronique a changé. Il est donc fort possible que ce défaut existe immédiatement après irradiation aux électrons et avant tout recuit, mais que seul un recuit à 250°C le fasse apparaître sous la forme de centre E.

3° *Influence de la pureté des échantillons.* — Les résultats que nous venons d'exposer sont relatifs à des cristaux fabriqués par Harshaw qui renferment peu d'impuretés positives divalentes. Nous avons observé que la présence de telles impuretés (³) (Mg, Mn) diminue et empêche même la formation de la bande E.

Les centres E se forment plus facilement dans les cristaux relativement purs : ils semblent donc intrinsèques. Leur nombre est grand puisqu'il peut dépasser celui des centres M. Ils apparaissent pour des doses largement

inférieures à 5.10^{16} électrons/cm² de 1 MeV : on peut donc affirmer que leur mécanisme de formation est étroitement lié à la création des centres F, M,..., c'est-à-dire à celle des lacunes et interstitiels de fluor. La plupart des centres à lacunes simples sont déjà connus, les centres E sont donc soit des centres à lacunes complexes, soit des interstitiels fluor. Étant donnée leur température de formation, voisine de 250°C, on pourrait penser, par analogie avec les autres halogénures alcalins à l'apparition d'une bande colloïdale. Cependant, quelle que soit sa température de formation la bande E n'est jamais très large ce qui signifie que le colloïde n'est jamais très gros. La disparition à 280°C par une cinétique du premier ordre est en faveur de l'hypothèse de défauts complexes, stables seulement dans un domaine étroit de température, qui s'éliminent soit par dissolution soit, au contraire, en donnant lieu à la formation de gros défauts plus stables : ils joueraient alors le rôle des germes d'un précipité.

Lorsque la dose d'irradiation atteint 10^{17} électrons/cm² de 1 MeV, le spectre d'absorption devient plus complexe à cause du grand nombre de lacunes créées dans le réseau des ions fluor. Cependant on distingue la bande à 5 500 Å (bande I) observée, jusqu'à présent, uniquement dans le cas des cristaux irradiés aux neutrons. Ceci est en accord avec la possibilité de formation d'interstitiels lithium par action directe des électrons sur les ions; on peut même estimer, à partir de cette observation, que l'énergie de déplacement d'un ion lithium doit être nettement inférieure à 25 eV.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) J. O. Varley, *Nature*, 174, 1954, p. 886; *J. Nuclear Energy*, 1, 1954, p. 130.
(2) Y. Farge et M. Lambert, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5199.
(3) F. Seitz et J. S. Koehler, *Solid State Physics*, n° 2, 1956.
(4) D. K. Holmes, *Radiation Damage in Solids*, Ispra, 1960.
(5) M. Benveniste, *Thèse de 3e Cycle*, Université de Paris, 1963.

(Laboratoire de Physique des Solides,
Faculté des Sciences d'Orsay.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Nature des dipôles dans les oxydes de praséodyme non stœchiométriques.* Note (*) de M. GUIU GROSVALD, présentée par M. Jean Lecomte.

Au cours d'une tentative d'interprétation des phénomènes de relaxation observés dans les oxydes de praséodyme, on est amené à émettre deux hypothèses : influence du paramagnétisme de Pr^{4+}, forte interaction électrons-phonons. On montre, à la suite de certaines expériences, que seule la dernière interprétation doit être envisagée.

De nombreux phénomènes de relaxation diélectrique ont été attribués à des associations dipolaires provenant de vacances, ou d'impuretés dans les composés non stœchiométriques. Fröhlich a montré [(5), (6)] que, pour qu'une telle interprétation soit valable, il devait exister, dans une gamme de kT au-dessus de l'état fondamental, au moins deux niveaux dont les fonctions d'onde se combinent pour former des dipôles. Sussmann (10), indique qu'il existe certains critères, pour la symétrie cristalline et pour le nombre quantique secondaire, qui permettent de certifier que la condition de Fröhlich est remplie. Nous avons tenté d'appliquer ces critères aux oxydes de praséodyme, où un phénomène de relaxation a été observé [(7), (8)].

Les critères de Sussmann ne sont qu'approximativement vérifiés par les oxydes de praséodyme (2). Nous avons cherché comment la présence de deux électrons piégés par vacance d'oxygène, pouvait modifier ces critères. Dans ce but, nous considérions l'hamiltonien à deux électrons :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V_1 + V_2 + \frac{e^2}{r}$$

et, nous nous proposions de traiter l'interaction e^2/r en perturbation. Cependant, avant d'entreprendre un tel calcul, deux remarques s'imposent :

— les calculs de Sussmann supposent équivalents les sites entourant la lacune. Ce n'est pas le cas qui nous occupe. En effet, l'ion Pr^{4+} a un électron sur la couche $4f$, et son moment magnétique orbital peut prendre diverses valeurs distribuées au hasard;

— les dipôles de Sussmann conduisent à des phénomènes dont les temps de relaxation ne varient pas exponentiellement avec la température.

Ces deux remarques conduisent aux hypothèses suivantes :

1° le phénomène de relaxation est dû à un transfert d'électrons. La localisation, à un instant donné, d'un électron sur un cation est liée aux orientations relatives du spin de l'électron et du moment orbital du cation.

2° La localisation est due à une forte interaction électron-réseau et le problème se rattache à celui du polaron [(4), (11)].

Notons que ces deux hypothèses sont, *a priori*, valables, puisque toutes deux relient le problème de la relaxation dipolaire à celui de la conduction

par saut et que, cette corrélation a été démontrée théoriquement (⁰). Nous pensons, cependant, montrer que seule, la deuxième hypothèse doit être prise en considération.

Outre le praséodyme, deux terres rares, le terbium et le cérium, peuvent se présenter à l'état peroxydé. Nous avons étudié des oxydes de terbium et de cérium provenant, soit du Laboratoire des Terres Rares du C. N. R. S., soit des Établissements Péchiney-Saint-Gobain.

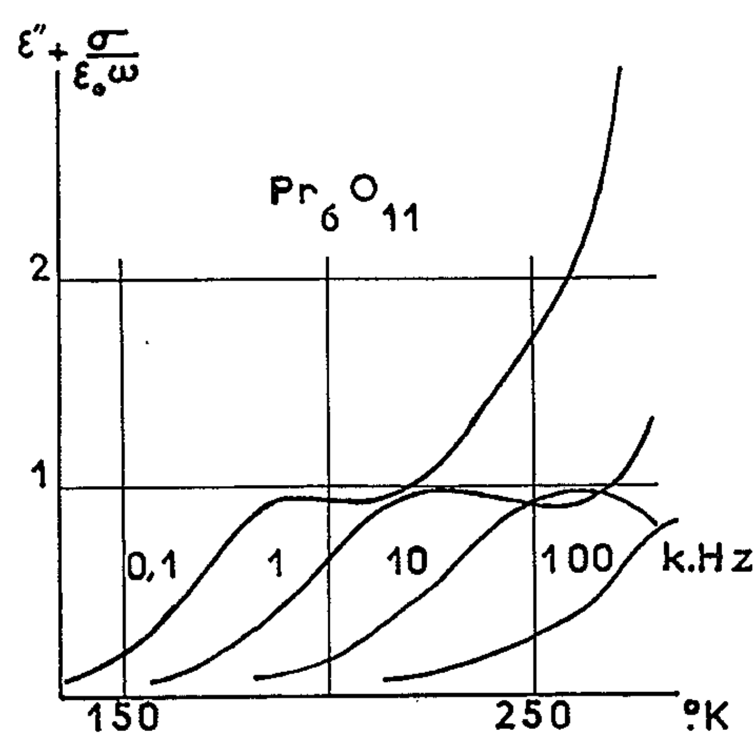


Fig. 1.

Oxyde de terbium. — L'ion Tb^{4+} a 7 électrons sur la couche $4f$. Le cas est analogue à celui du praséodyme. La figure 2 montre le phénomène observé pour Tb_4O_7. On comparera avec celui de la figure 1 relative à Pr_6O_{11}.

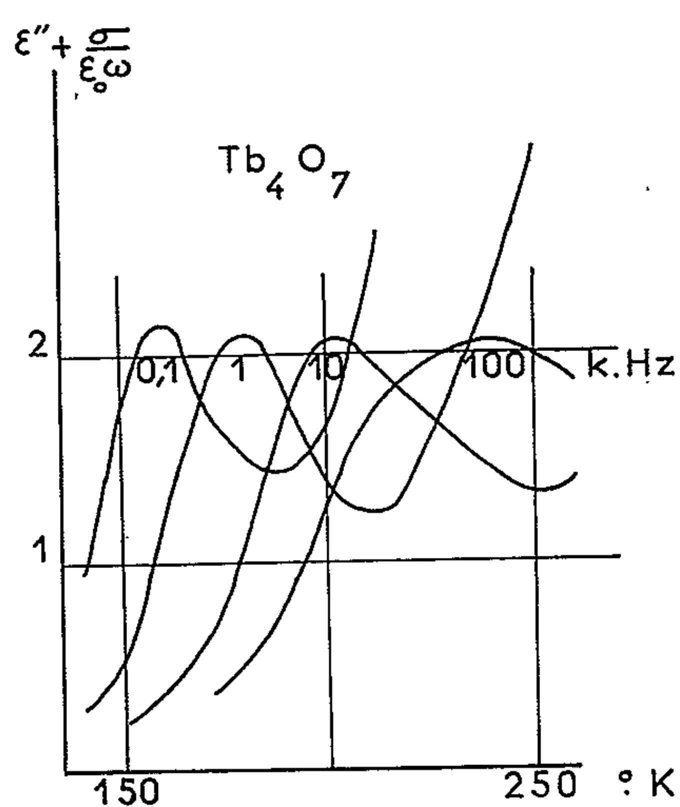


Fig. 2.

Oxyde de cérium. — Sous sa forme stœchiométrique CeO_2, l'oxyde de cérium ne présente aucun phénomène. Mais on peut, en réduisant par l'hydrogène créer des lacunes d'oxygène (³). Nous avons étudié des oxydes

réduits dont le titre était déterminé par action de l'acide chlorhydrique [1]. L'ion Ce^{4+} a la couche $4f$ vide. Ce cas s'oppose donc aux deux autres et, si la première hypothèse était valable, on devrait noter une différence importante dans le comportement de l'oxyde de cérium. La figure 3 montre les résultats obtenus avec un oxyde $CeO_{1,97}$, et l'on constate une analogie parfaite avec les précédents.

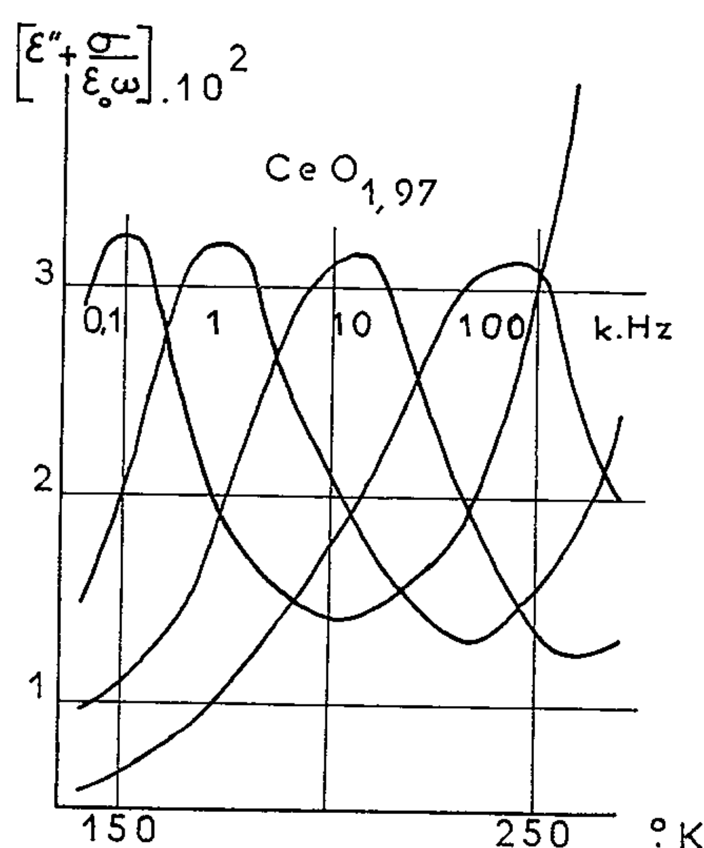


Fig. 3.

Il nous semble établi, à la suite de ces résultats, que les propriétés paramagnétiques des oxydes de praséodyme, n'influent pas sur le phénomène de relaxation dipolaire. Nous pensons que l'interprétation cherchée doit se trouver dans une forte interaction électron-réseau. C'est dans cette voie que nous poursuivons notre travail.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) BARTHAUER et PEARCE, *Ind. and Eng. Chem.*, 18, 1946, p. 479.
(2) EYRING et BAENZIGER, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 428.
(3) FOËX, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 660.
(4) FRÖHLICH, *Arch. Sc. Genève*, 10, 1957, p. 5.
(5) FRÖHLICH, *Theory of Dielectrics*, Oxford, 1958.
(6) FRÖHLICH, MACHLUP et MITRA, *Phys. Kond Materie*, 1, 1963, p. 359.
(7) GROSVALD, *Proc. of XIIth Colloque Ampère*, North Holland P. C., Amsterdam, 1964, p. 398.
(8) GROSVALD et LORIERS, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2759.
(9) SEWELL, *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 597.
(10) SUSSMANN, *Proc. Phys. Soc.*, 79, 1962, p. 758.
(11) SUSSMANN, *Proc. of XIIth Colloque Ampère*, North Holland P. C., Amsterdam, 1964, p. 562.

(*Laboratoire d'Électronique et de Spectroscopie hertzienne de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *La formation de* OH^- *par réduction des halogénures alcalins dopés au nitrite.* Note (*) de MM. **Walter Gomes** et **Étienne Boesman**, présentée par M. Jean Wyart.

Le but de cette Note est de connaître les phénomènes chimiques qui sont à la base de la réduction, par l'hydrogène, à température élevée de monocristaux de KCl et KBr, dopés au KNO_2 dans le sel fondu lors de la croissance. On sait qu'après cette réaction, des cavités, renfermant un produit gazeux, se forment dans ces cristaux ([1]).

Dans un travail analogue concernant la réduction des ions Ag^+ dans le KCl et le KBr nous avons trouvé que les molécules H_2, pénétrant le cristal, sont responsables pour la réaction [([2]), ([3])]. Dans le cas présent, il est donc logique de formuler l'hypothèse que la réduction se fait également par la diffusion de molécules d'hydrogène, surtout que les deux réactions obéissent aux mêmes lois cinétiques ([4]). Ainsi, nous nous attendons à la formation d'ions OH^- dans le cristal. Nous avons prouvé l'existence de ces ions par les expériences que nous décrivons dans cette Note.

Lors de la croissance, par la méthode Kyropoulos, des cristaux étudiés, nous avons ajouté dans le sel fondu 0,2 et 0,1 mol % de KNO_2 pour le KCl et le KBr respectivement. Ces cristaux contiennent aussi bien des ions NO_3^- que des ions NO_2^- ([5]), comme le démontre le spectre infrarouge, enregistré avec un spectrophotomètre Grubb-Parsons GS 4.

Pour un échantillon typique (épaisseur, environ 0,7 mm), cette absorption a totalement disparu après un traitement à l'hydrogène de 4 h à 740°C pour le KCl et à 680°C pour le KBr. La formation éventuelle de OH^- ne peut être démontrée par spectroscopie infrarouge, la sensibilité de cette méthode étant insuffisante dans ce cas.

Le spectre d'absorption des cristaux de KCl dans la région visible et ultraviolette a été déterminé à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 15. Les échantillons non réduits présentent une large bande d'absorption ayant un maximum à 202 mμ due aux ions NO_2^- et NO_3^- ([5]), ainsi qu'une absorption complexe plus faible vers 360 mμ due à l'ion NO_2^- ([6]). Notons que toutes les mesures d'absorption dans l'ultraviolet et le visible et de résonance paramagnétique, ainsi que l'irradiation dont il est question plus tard, ont été effectuées à 77°K. Après réduction, l'absorption vers 360 mμ a disparu, tandis que dans la région de 200 mμ on observe une bande d'absorption plus étroite et plus haute (*fig.* 1, courbe 2). Il s'agit vraisemblablement de la bande OH^-, dont le maximum est à 204 mμ dans le KCl. La preuve n'est pas formelle, vu la coïncidence presque totale des deux bandes considérées.

Pour démontrer plus nettement la formation de OH^-, nous avons alors eu recours à la réaction photochimique $OH^- \xrightarrow{h\nu} O^- + H^0$. Les atomes d'hydrogène interstitiels peuvent être détectés par absorption optique (bande U_2, maximum à 235 mμ dans le KCl) ou par résonance paramagnétique.

La courbe 3 de la figure 1 montre la bande U_2, formée après irradiation durant 75 mn par une lampe à hydrogène. En chauffant l'échantillon

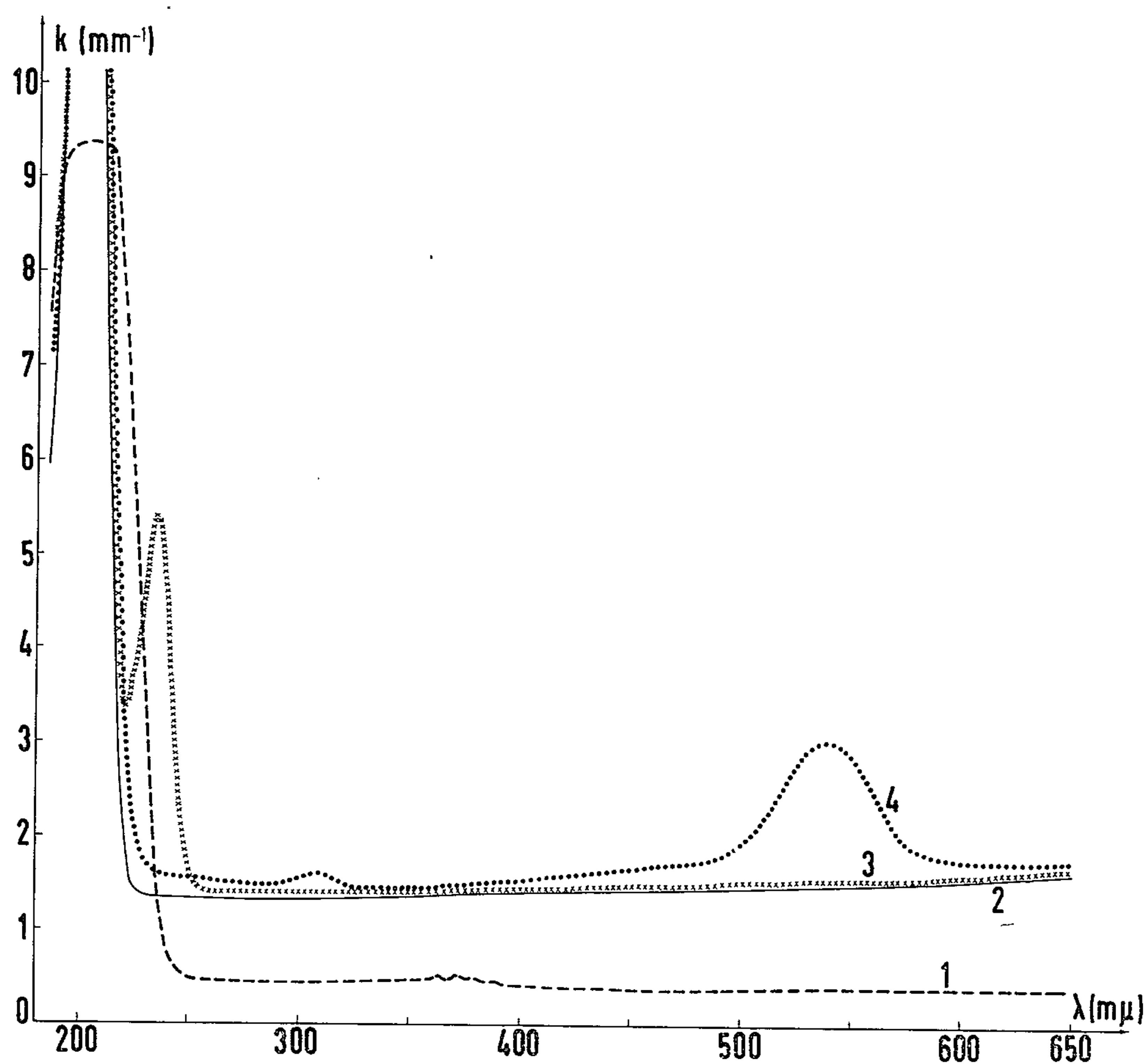


Fig. 1. — Spectres d'absorption à 77°K de KCl dopé au KNO_2.

Courbe 1 : Non traité.

» 2 : Recuit dans l'hydrogène à 740°C durant 4 h.

» 3 : Irradié ensuite pendant 75 mn à 77°K avec une lampe à hydrogène.

» 4 : Chauffé enfin à 293°K et refroidi à 77°K.

jusqu'à la température ambiante la bande U_2 disparaît et la bande F se forme (*fig.* 1, courbe 4). Ces observations s'accordent à celles de [7] pour les cristaux de KCl dopés au KOH. On observe également une absorption faible à 305 mμ que nous ne pouvons interpréter jusqu'à présent. Les cristaux non traités à l'hydrogène ne présentent pas ces phénomènes après irradiation, tandis que le KCl pur, traité à l'hydrogène

montre, après irradiation, une bande U_2 dont l'absorption atteint à peu près 3 % de celle dans le KCl dopé.

Après les traitements divers donnant lieu à l'absorption optique de la figure 1 (courbe 3), la résonance paramagnétique a été étudiée par l'emploi du spectromètre Varian V 4500, avec modulation à 100 kc du champ magnétique. Les courbes 1 et 2 de la figure 2 montrent la dérivée de l'absorption dans le KCl lorsque le champ magnétique $\mathcal{H}$ est parallèle aux directions [100] et [110] respectivement. Ces spectres sont analogues

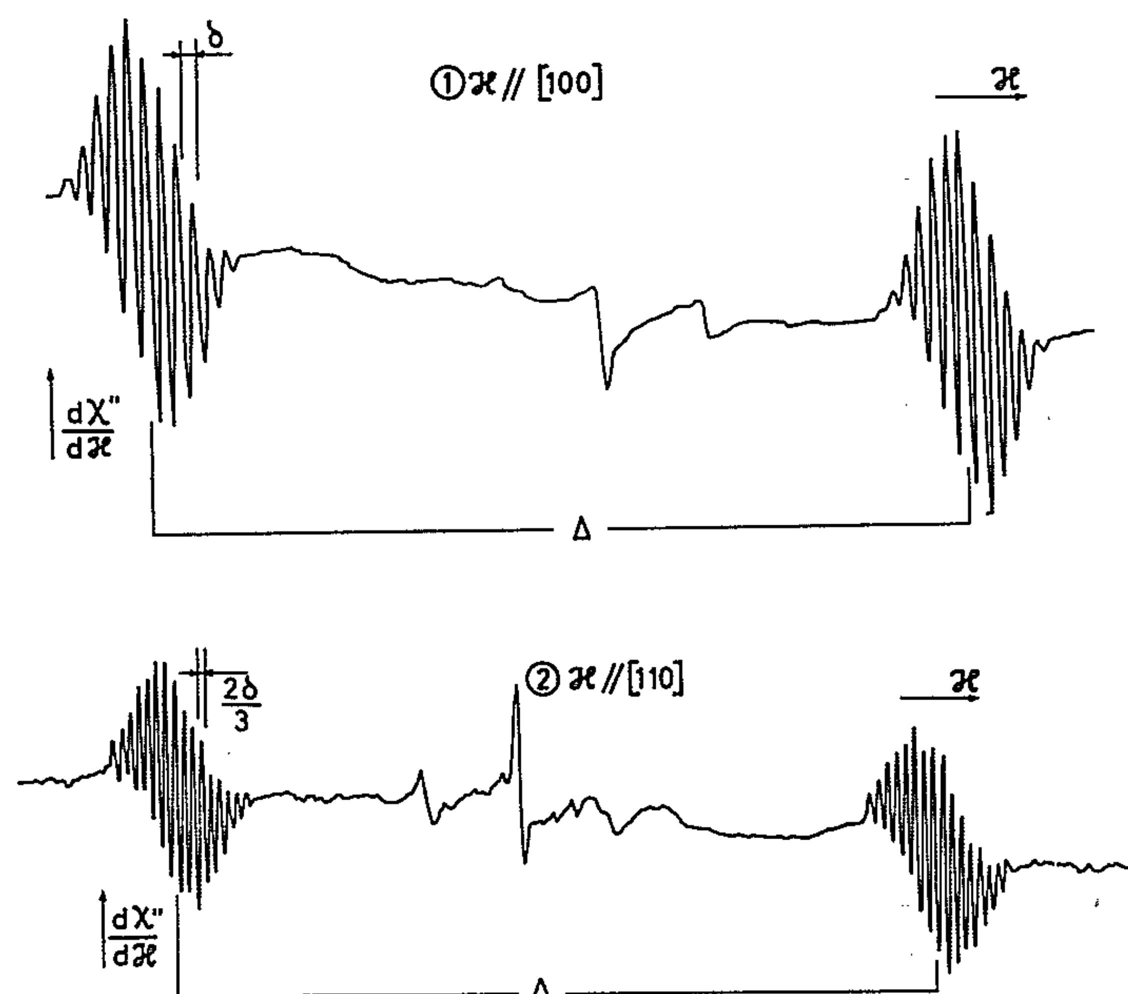


Fig. 2. — Spectres de résonance paramagnétique de H^0 interstitiel dans le KCl. Les raies extérieures dans chaque groupe ne sortent pas clairement du bruit de fond avec l'amplification utilisée. Le traitement des échantillons correspond à celui de la figure 1, courbe 3.

à ceux de Kerkhoff et coll. ([8]). La résonance paramagnétique prouve que le centre responsable est un atome H dans un site interstitiel. L'interaction du spin de l'électron avec le noyau de l'atome H est à l'origine de la structure hyperfine de deux raies avec séparation $\Delta = 494{,}0 \pm 0{,}5$ gauss. En outre, l'interaction du spin de l'électron avec les moments nucléaires des quatre ions Cl^- entourant l'atome $H^{\cdot}$ interstitiel donne lieu à une structure super-hyperfine (SSHF) nettement marquée. Si $\mathcal{H}$ est orienté selon [100], ces quatre voisins Cl^- sont équivalents. Alors $m = \sum_{i=1}^{4} m_i$, où m_i est le nombre quantique magnétique d'un noyau Cl, est un bon nombre quantique. Puisque $m_i = \pm 1/2$, $\pm 3/2$, m peut prendre les valeurs 0, ± 1, ..., ± 6 et l'on obtient 13 raies avec intensité $\sum_{\alpha_i} 4!/(\alpha_1!\,\alpha_2!\,\alpha_3!\,\alpha_4!)$ où la somme s'étend sur tous les ensembles α_i pour

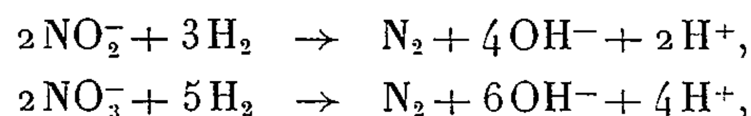
lesquels $\sum_{i=1}^{4} m_i \alpha_i = m$ et $0 \leq \alpha_1 \leq \alpha_2 \leq \alpha_3 \leq \alpha_4 \leq 4$. La figure 2 montre qu'on obtient, en effet, cette distribution d'intensité des raies. La séparation δ de ces raies de SSHF est $8,8 \pm 0,1$ gauss. Les valeurs mesurées Δ et δ s'accordent dans les limites de l'erreur expérimentale avec les valeurs de Kerkhoff et coll. Nous ne discuterons pas le spectre $\mathcal{H} // [110]$ [*voir* ([8])].

Il est remarquable que, jusqu'ici, tous les spectres de résonance paramagnétique de l'atome H interstitiel n'ont pas de SSHF à la température de l'azote liquide. Kerkhoff et coll. ont en effet observé leurs spectres, où la SSHF est présente, à 20K°, et n'ont pas trouvé de SSHF à 80°K. Pourtant une comparaison des spectres d'absorption optique montre que la concentration de H^0 dans nos échantillons est comparable à celle citée dans l'article ([7]). Ce fait, ainsi que l'observation que les raies de SSHF sont superposées sur une raie beaucoup plus large, semblent indiquer que le centre U_2 existe en plusieurs modifications selon la proximité de lacunes ou d'autres défauts.

Les mêmes blancs que ceux considérés dans la partie optique ont été examinés par résonance paramagnétique. C'est seulement dans le cas de KCl dopé au nitrite non réduit et irradié à la lampe à hydrogène qu'un spectre très faible a été trouvé.

Notons finalement que dans le KBr, nous avons également observé à 77°K une SSHF.

Nous pouvons conclure que la réaction en question implique en effet la formation d'ions OH^- dans les cristaux. L'existence d'oxydes d'azote et de O_2 étant improbable en présence de H_2, nous proposons les réactions globales suivantes :



$$2NO_2^- + 3H_2 \rightarrow N_2 + 4OH^- + 2H^+,$$
$$2NO_3^- + 5H_2 \rightarrow N_2 + 6OH^- + 4H^+,$$

Les molécules d'azote contribueront à la formation des cavités. En ce moment, il nous est impossible de déterminer si les protons réagissent avec une partie des ions OH^- pour former de l'eau ou bien avec des ions Cl^- du réseau avec formation de HCl; cette dernière alternative ne peut être exclue *a priori* aux températures considérées.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

([1]) S. Amelinckx, W. Maenhout-Van der Vorst et W. Dekeyser, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 8.
([2]) W. Gomes, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1963, p. 1648.
([3]) W. Gomes, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 1671.
([4]) W. Gomes, à paraître.
([5]) I. Maslakowez, *Z. Phys.*, 51, 1928, p. 696.
([6]) E. Hutchinson et P. Pringsheim, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1113.
([7]) F. Kerkhoff, *Z. Phys.*, 158, 1960, p. 595.
([8]) F. Kerkhoff, W. Martienssen et W. Sander, *Z. Phys.*, 173, 1963, p. 184.

(*Laboratorium voor Kristallografie en Studie van Vaste Stoffen Rozier, 6, Gand, Belgique.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur les propriétés optiques du tellurure de silicium* Si_2Te_3. Note (*) de MM. **Joost Vennik** et **Robert Callaerts**, présentée par M. Jean Wyart.

Le composé, dont nous décrivons dans cette Note les propriétés optiques, a été préparé par la réaction de la vapeur de tellure avec du silicium monocristallin. La cinétique de cette réaction fera l'objet d'une publication ultérieure. Le produit obtenu se présente sous forme de lamelles hexagonales ayant comme dimensions latérales 5 × 5 mm et qui ont une épaisseur de 2 à 50 μ. Les lamelles sont transparentes ou faiblement jaunâtres à 77°K, rouges à la température ambiante et opaques à 370°K. Ceci faisait supposer que nous étions en présence du bitellurure de silicium étudié par A. Weiss (1), mais une analyse chimique, analogue à celle mentionnée par cet auteur, a montré qu'il s'agissait indiscutablement de Si_2Te_3. Une étude aux rayons X, en cours d'exécution, montrera si ces cristaux sont identiques à ceux décrits par Weiss. Remarquons qu'il n'a pas été possible de produire du $SiTe_2$ par la technique que nous avons utilisée.

La courbe d'absorption de ces lamelles minces est caractérisée par une zone d'absorption dont la limite, vers les grandes longueurs d'onde se situe à 625 mμ à la température ambiante, suivie d'une zone à transmission constante qui s'étend jusqu'à 20 μ, où une nouvelle région d'absorption, non encore explorée, commence. Toutefois, si des cristaux plus épais formés par sublimation, et ayant une épaisseur de quelques dixièmes de millimètre sont examinés, on trouve une bande d'absorption à 700 mμ. Celle-ci épaule la bande d'absorption fondamentale à l'ambiante mais en est nettement séparée à la température de l'air liquide. Cette bande est vraisemblablement due à des imperfections. Il est logique d'admettre que l'examen de cristaux plus épais encore mettrait d'autres bandes de ce genre en évidence à des longueurs d'onde où une légère baisse de transmission est perceptible dans les courbes obtenues jusqu'à présent et sur lesquelles les franges d'interférence, inévitables quand on travaille avec des cristaux minces masquent les détails.

Toutes les mesures décrites ci-dessous ont été effectuées sur des échantillons de faible épaisseur, à l'aide de lumière non polarisée tombant sous incidence normale sur les plaquettes c'est-à-dire parallèlement à l'axe sénaire.

1. *Étude de l'indice de réfraction et de la réflectivité.* — L'indice de réfraction a été déterminé à partir des franges d'interférence en utilisant les relations

$$m_0 = \frac{x\lambda_x}{\lambda_0 - \lambda_x} \qquad (1)$$

et

(2) $$m\lambda = 2nd,$$

dans lesquelles n, m, d, λ_0 et λ_x représentent respectivement l'indice de réfraction, l'indice d'ordre, l'épaisseur de l'échantillon et les longueurs d'ondes correspondantes à deux maximums de transmission distants de x périodes d'interférence complètes. L'épaisseur maximale $d_{\max}$ permettant de déterminer sans équivoque l'ordre d'interférence m_0 de la première frange observable a été déterminée à partir de l'expression

(3) $$d_{\max} = \frac{\Delta m_0 \lambda_0 (\lambda_0 - \lambda_x)}{4n\,\Delta\lambda},$$

dans laquelle $\Delta\lambda$ représente la résolution du spectromètre et $\Delta m_0 < \pm 0{,}5$.

Il faut faire remarquer que les équations (1) et (2) ne sont valables que si les réflections multiples intérieures qui sont à la base du phénomène d'interférence ne donnent pas lieu à des rotations de phase supplémentaires. Normalement, ceci n'est pas le cas dans un système ne comportant qu'une couche mince dans l'air, mais, si cette couche est, par exemple, couverte d'un film métallique semi-transparent, les choses se présentent de façon tout à fait différente. Rappelons que le Si_2Te_3 se couvre d'un pareil film si on l'expose à l'air humide.

La figure 1 représente les résultats obtenus au moyen d'une dizaine d'échantillons d'épaisseurs variant de 38 à 3 μ. La courbe représentant le taux de réflection R en fonction de λ, reprise dans la même figure, a été déduite théoriquement de celle de l'indice de réfraction en utilisant l'équation

$$R = \left[\frac{1-n}{1+n}\right]^2.$$

2. *Étude de la courbe d'absorption.* — La première partie de la présente étude concerne la détermination du coefficient d'absorption à partir des courbes de transmission. La méthode utilisée est celle proposée par Fan et Becker [2], qui, à partir de mesures de transmission effectuées sur plusieurs échantillons d'épaisseurs différentes, permet de déterminer le taux de réflection R ainsi que le coefficient d'absorption α. Cette méthode est basée sur la représentation graphique du logarithme du taux de transmission ($\ln T$) en fonction de l'épaisseur d en partant de l'équation

(4) $$T = \frac{(1-R)^2 \exp - \alpha d}{1 - R^2 \exp - 2\alpha d}.$$

Après transformation, nous obtenons

$$\ln T = \ln(1-R)^2 - \alpha d - \ln[1 - R^2 \exp - 2\alpha d].$$

Puisque le dernier terme de cette somme est négligeable par rapport aux autres pour des valeurs de d suffisamment grandes, l'inclinaison de la droite ainsi obtenue est proportionnelle à α et son extrapolation vers $d = 0$ nous donne la valeur de $(1-R)^2$ (*fig.* 2 et 3 *a*).

En analysant la figure 2, on remarque une divergence considérable entre les résultats des mesures effectuées sur différents échantillons. Dans la plupart des cas, il s'agit de déviations systématiques de la linéarité. D'autre part, on trouve des valeurs de R systématiquement plus élevées

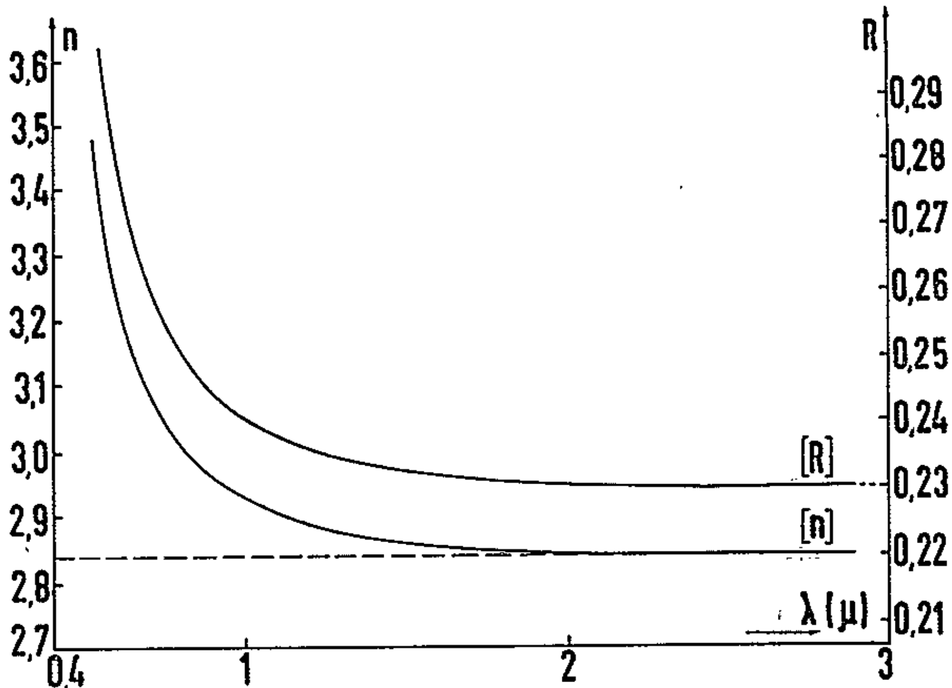


Fig. 1.

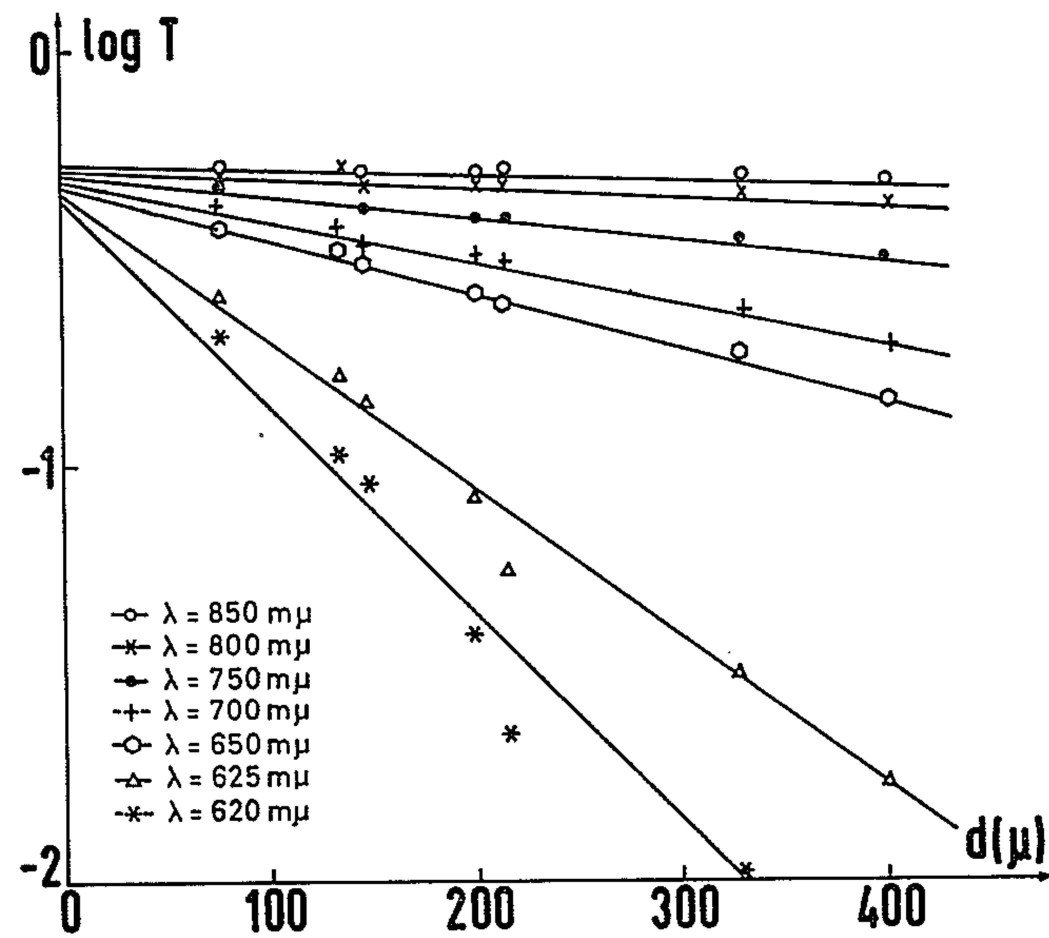


Fig. 2.

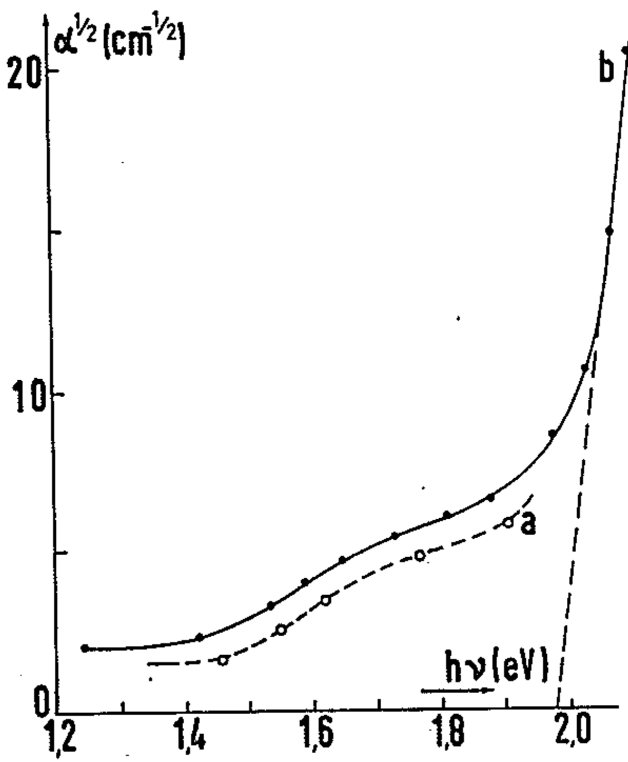


Fig. 3.

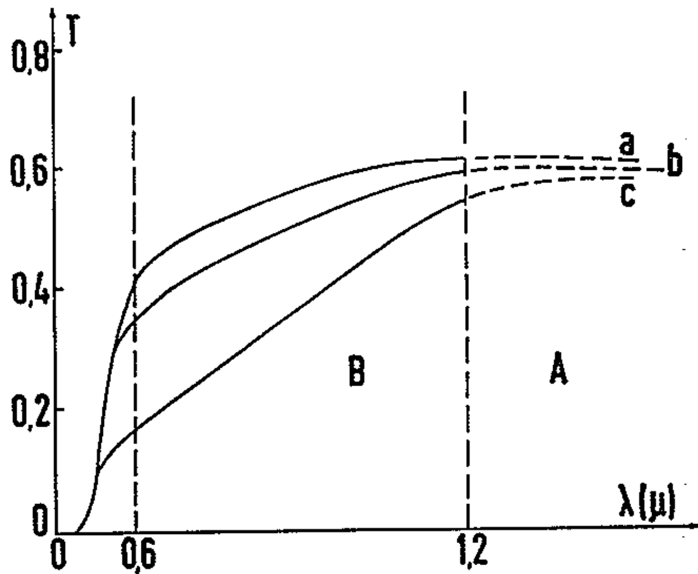


Fig. 4.

que celles déterminées à partir des franges d'interférence. Puisque les échantillons ont été préparés avec tous les soins possibles, ceci incite à supposer que la réflectivité des échantillons est extrêmement sensible à l'état de la surface, et qu'une surface, même très légèrement attaquée par la vapeur d'eau, présente une réflectivité sensiblement supérieure à celle du matériau lui-même.

Dans le but de vérifier cette hypothèse, des mesures de transmission ont été faites instantanément après la préparation de l'échantillon, 1 h plus tard et environ 200 h plus tard, l'échantillon étant tenu à l'air libre.

Des courbes correspondantes (*a*, *b* et *c*) schématisées dans la figure 4, il résulte, dans la région (A) (1,2-5 μ) une baisse de quelques pour-cent de la transmission. Remarquons que, dans cette région, l'effet est masqué par l'interférence, de sorte que l'évaluation de la valeur moyenne n'est pas très précise. Une deuxième région (B), près de la limite d'absorption, présente une baisse appréciable de la transmission, vraisemblablement provoquée par une augmentation de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption de la surface. Quelle qu'en soit la nature il s'agirait donc là d'une couche superficielle qui ne change pratiquement pas de taux de réflection effectif du système au-delà de 1,2 μ, ce qui exclut les films de silicium ($n \sim 3,5$) et de tellure ($n \sim 5$) d'épaisseur adéquate.

Le coefficient d'absorption, déduit de la courbe de transmission 4(*a*) en introduisant les valeurs théoriques de $R(Si_2Te_3)$ dans l'équation (4) est repris dans la figure 3 *b*. Il paraissait plausible de procéder sans tenir compte de la présence éventuelle de ces films puisque les mesures avaient été faites immédiatement après la préparation de l'échantillon. La courbe de la figure 3 *b* présente néanmoins déjà une anomalie prononcée dans la région B.

Les conditions expérimentales très défavorables n'ont, jusqu'à présent, pas permis de déterminer avec certitude les transitions responsables de l'absorption fondamentale, ni d'évaluer avec précision la largeur de la zone interdite ΔE.

L'extrapolation de la partie droite de la courbe d'absorption (*fig.* 3) que nous supposons être due à des transitions indirectes, donne une valeur approximative de $\Delta E = 1,98$ eV et du coefficient de température correspondant de $6,5 \cdot 10^{-4}$ eV/°K. Ces valeurs ne tiennent pas compte de l'énergie des phonons associés aux transitions indirectes.

Une étude à très basse température d'échantillons minces ainsi que du système multiple constitué par le Si_2Te_3 couvert de son produit d'hydrolyse, permettra de lever les doutes restant à ce sujet.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) A. Weiss et A. Weiss, *Z. Naturforschung*, 76, 1952-1953, p. 86; *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1953, p. 273.
(2) H. Y. Fan et Becker, *Semiconducting Materials*, Butterworths, London, 1951.

(*Laboratoire de Cristallographie et d'Étude des Solides, Université de Gand, Belgique.*)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Étude des variations des paramètres d'ordre à grande distance, en fonction de la composition, dans les alliages fer-aluminium, de teneur comprise entre* 20 *et* 40 at. Al %, *trempés.* Note (*) de M. **Lucien Rimlinger**, présentée par M. Jean Laval.

Les variations isothermes, en fonction de la composition, des paramètres d'ordre des alliages fer-aluminium, confirment le caractère biphasé [1] des transformations dont ces alliages sont le siège. Ces paramètres varient rapidement dans les domaines monophasés Fe_3Al ou FeAl et restent constants dans les domaines biphasés $\alpha + Fe_3Al$, $Fe_3Al + FeAl$ et $\alpha + FeAl$.

Les mesures d'intensité des rayons X diffractés sont effectuées en rayonnement $K\alpha$ du cobalt, à l'aide d'un goniomètre de Berthold à compteur semi-proportionnel associé à un monochromateur à lame de quartz courbe. Le cliché de diffraction est enregistré graphiquement. Les intensités intégrales sont mesurées à l'aide d'un numérateur d'impulsions. Les alliages, convenablement homogénéisés, sont réduits à l'état d'une poudre dont les particules n'excèdent pas 40 μ, puis frittés. Après traitement de mise en ordre à la température d'équilibre, ils sont trempés rapidement à l'eau.

Rappelons que la structure des alliages fer-aluminium riches en fer peut être décrite à l'aide d'une maille, homothétique de celle du fer α dans le rapport 2, dans laquelle on distingue les trois types de sites suivants :

8 sites α de coordonnées : 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 0; 0, 1/2, 0; 0, 0, 1/2; 1/2, 1/2, 0; 0, 1/2, 1/2; 1/2, 0, 1/2;

4 sites β de coordonnées : 1/4, 1/4, 1/4; 3/4, 3/4, 1/4; 3/4, 1/4, 3/4; 1/4, 3/4, 3/4;

4 sites γ de coordonnées : 3/4, 1/4, 1/4; 1/4, 3/4, 1/4; 1/4, 1/4, 3/4; 3/4, 3/4, 3/4.

Comme Rudmann [2] nous définissons le paramètre d'ordre $S_1 = 2(x - [\alpha])$ commun aux structures Fe_3Al et FeAl qui définit le degré d'occupation des sites β et γ par des atomes d'aluminium et que nous déterminons à partir de l'intensité de la raie (200), puis le paramètre $S_2 = ([\gamma] - x) - ([\beta] - x)$ qui définit, en structure Fe_3Al, le degré d'occupation des sites γ par ces atomes et que nous calculons à partir de l'intensité de la raie (111). x est la teneur atomique de l'alliage en aluminium et $[\alpha]$, $[\beta]$, $[\gamma]$ les degrés d'occupation des sites α, β et γ, par des atomes d'aluminium. Nous utilisons la raie (400), commune aux structures α désordonnée, FeAl et Fe_3Al comme référence. On peut écrire

$$S_1^2 = \frac{I_{200}}{I_{400}} \frac{[LPnF^2E]_{200}}{[LPnF^2E]_{400}} \quad \text{et} \quad S_2^2 = \frac{I_{111}}{I_{400}} \frac{[LPnF^2E]_{111}}{[LPnF^2E]_{400}},$$

I_{hkl}/I_{400} représente les rapports d'intensités mesurés.

$$[\mathrm{LP}]_{hkl} = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta_{hkl}}{\sin^2 \theta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$$

est le produit du facteur de Lorentz L par le facteur de polarisation P dans lequel on tient compte de ce que le faisceau incident est polarisé par le monochromateur. n_{hkl} est la multiplicité de la réflexion *hkl*, F_{hkl} le facteur de structure de la réflexion *hkl*. Chaque facteur de diffusion atomique f_0 est corrigé de l'effet de dispersion : $f = f_0 + \Delta f$.

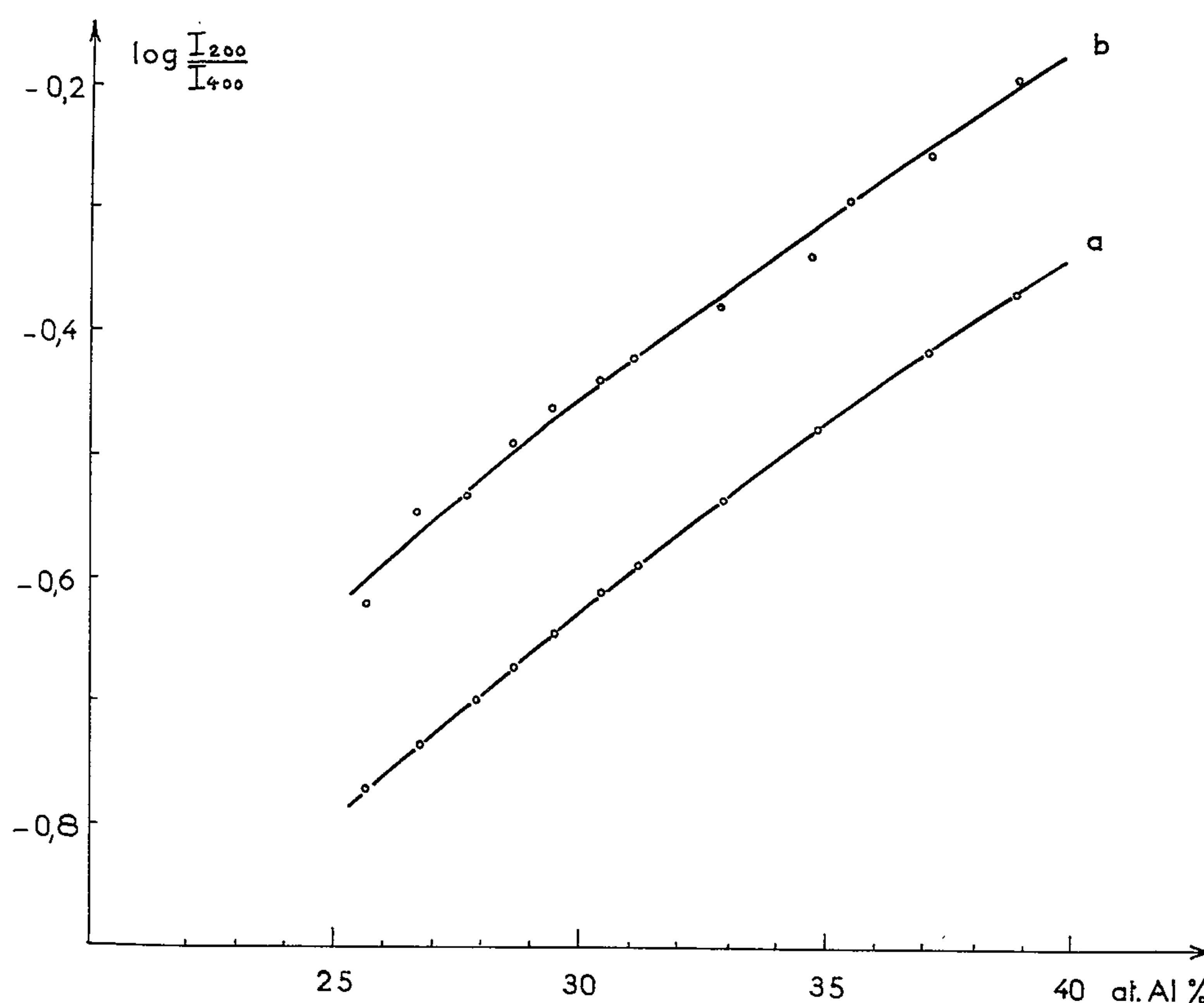


Fig. 1. — Courbes de variations de $\log I_{200}/I_{400}$ en fonction de la composition : Courbe (*a*) obtenue à partir des valeurs de I_{200}/I_{400} calculées en prenant $[\alpha] = 0$. Courbe (*b*) tracée à l'aide des valeurs de I_{200}/I_{400} déterminées expérimentalement.

Nous n'avons pas explicité le facteur d'absorption parce qu'au goniomètre de Berthold, il reste constant dès l'instant qu'on utilise une préparation épaisse.

E_{hkl} est un facteur de normalisation qui tient compte de l'agitation thermique et des effets d'extinction primaire et secondaire. Nous l'avons déterminé en utilisant le fait d'expérience que le rapport d'intensités I_{200}/I_{400} est indépendant de la température et des traitements thermiques pour les alliages renfermant plus de 27 at. Al % ce qui implique $[\alpha] = 0$. Cette observation rejoint les résultats d'autres chercheurs [(3), (4)].

Les courbes *a* et *b* de la figure 1 montrent que le rapport de la valeur mesurée de I_{200}/I_{400} à sa valeur calculée en faisant $[\alpha] = 0$ est indépendant

de la composition de l'alliage et égal à 1,49. Comme, d'autre part, les raies (111) et (200) ont à la fois des positions et des intensités voisines, nous ne commettons pas une grande erreur en prenant

$$\frac{E_{111}}{E_{400}} \# \frac{E_{200}}{E_{400}} = 1{,}49.$$

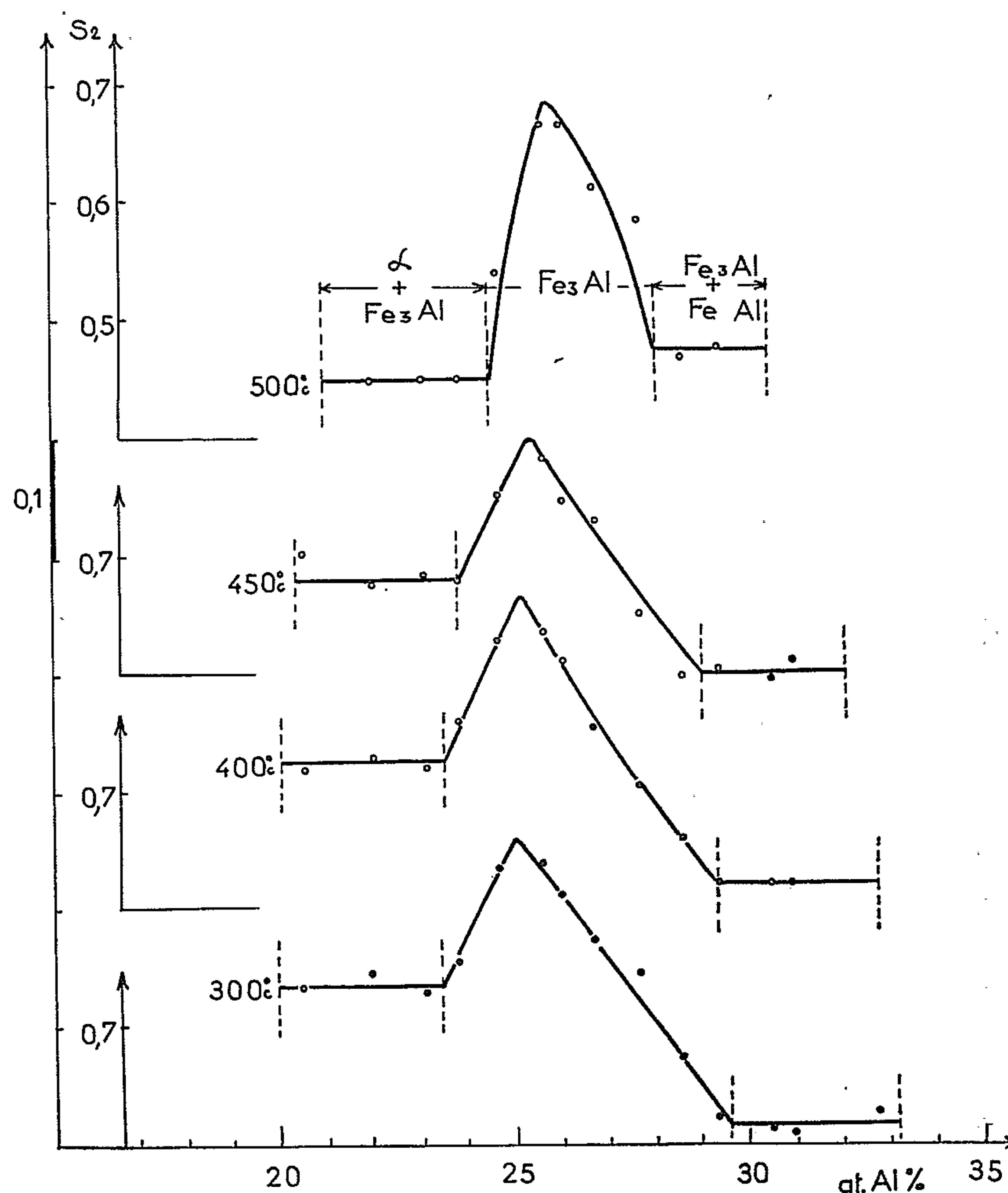


Fig. 2. — Variations isothermes du degré d'ordre S_2 en fonction de la composition dans le domaine monophasé Fe_3Al et dans les domaines de mélanges $\alpha + Fe_3Al$ et $Fe_3Al + FeAl$.

La figure 2 représente les variations isothermes du degré d'ordre S_2, en fonction de la composition, pour des températures comprises entre 300 et 500°C. Dans le domaine d'existence de la phase Fe_3Al [*voir* la Note précédente (1), *fig.* 1], ce paramètre croît rapidement lorsque la teneur en aluminium augmente, puis passe par une valeur maximale pour la teneur de 25,3 at. Al % à 300°C et 25,6 at. Al % à 500°C. Il décroît ensuite très rapidement. On voit qu'il possède encore des valeurs élevées aux limites

de ce domaine puisque à 300°C il vaut 0,74 et 0,62 et à 500°C, 0,45 et 0,48. S_2 conserve ces valeurs limites dans les domaines de mélanges $\alpha + Fe_3Al$ et $Fe_3Al + FeAl$ où nous l'avons déterminé en utilisant la règle de proportionnalité des intensités des raies de Debye-Scherrer aux rapports pondéraux des phases. Nous avons effectué les mêmes déterminations pour le paramètre d'ordre S_1 (*fig.* 3) dont la mesure est possible dans les domaines mono-

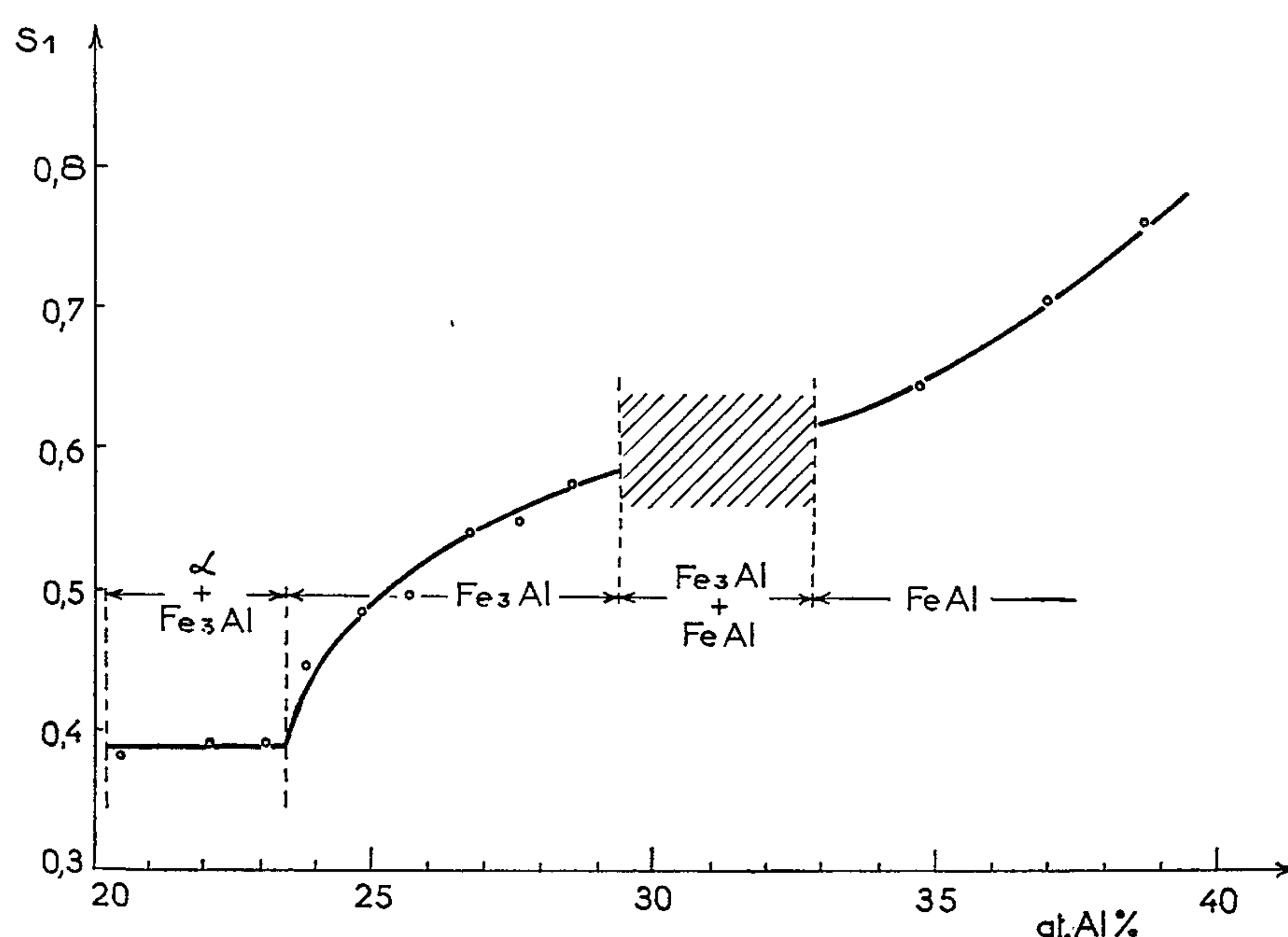


Fig. 3. — Courbes de variations du degré d'ordre S_1 pour des alliages trempés depuis 400°C dans les domaines Fe_3Al, FeAl et $\alpha + Fe_3Al$.

phasés Fe_3Al et FeAl et dans les domaines biphasés $\alpha + Fe_3Al$ et $\alpha + FeAl$. Dans le domaine des mélanges $FeAl + Fe_3Al$, l'intensité de la raie (200) est la somme des intensités de cette raie pour les phases Fe_3Al et FeAl et il manque une équation pour déterminer S_1.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) L. Rimlinger, A. Pianelli et R. Faivre, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 148.
(2) P. S. Rudman, *Acta Metallurgica*, 8, 1960, p. 570.
(3) A. J. Bradley et A. H. Jay, *J. Iron and Steel Institute*, 125, 1932, p. 339.
(4) A. Lawley et R. W. Cahn, *J. Phys. Chem. Solids*, 20, 1961, p. 483.

(*Laboratoire de Physique de l'État métallique, Faculté des Sciences et E.N.S.M.I.M. parc de Saurupt, Nancy, Meurthe-et-Moselle* et *Département de Métallurgie du C. E. A., Saclay Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

RÉSONANCE ÉLECTRONIQUE. — *Étude à 77°K du radical* NO_2 *piégé dans un monocristal de nitrate de sodium irradié.* Note (*) de M. **Robert Adde**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. *Introduction.* — Le radical NO_2 a déjà été observé par la résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) dans plusieurs nitrates irradiés. En particulier, Zeldes et Livingston ont étudié à 77°K des monocristaux de $NaNO_2$ ([1]) et KNO_3 ([2]) irradiés. Dans $NaNO_2$, les molécules NO_2 produites par irradiation sont fixes et ont même orientation que les ions nitrites NO_2 du réseau. Dans KNO_3, les valeurs des tenseurs g et k observés sont interprétés en supposant que NO_2 subit des mouvements de réorientations rapides entre deux positions d'équilibre. Ceci montre que l'état du centre dépend de son environnement.

L'irradiation de monocristaux de $NaNO_3$ nous a permis également d'observer le radical NO_2 ([3]). Depuis Gesi et Kasumata ont entrepris également l'étude des défauts dans $NaNO_3$ ([4]). Afin de mieux préciser l'état du radical, et d'étudier l'influence de la matrice cristalline nous avons entrepris l'étude de son spectre de R. P. E. à température variable et rapportons ici les résultats obtenus à 77°K.

2. *Forme des spectres observés.* — Lorsque l'axe ternaire a du cristal est parallèle au champ directeur H_0, on observe trois raies A_0, B_0, C_0, de même intensité, même largeur et d'écartements sensiblement identiques. Elles sont dues à l'interaction hyperfine du noyau d'azote ($I = 1$) avec l'électron non apparié du radical.

Lorsque le champ H_0 est dans le plan perpendiculaire à l'axe a, pour une valeur quelconque de l'angle θ, on observe (*fig.* 1 et 2 *a*) au lieu des trois raies A, B, C, trois groupes de raies A_1, A_2, A_3, B_1, B_2, B_3, C_1, C_2, C_3. La largeur de raie rend difficile la séparation des raies C_1, C_2, C_3. Les variations angulaires en fonction de θ des triplets ABC se déduisent les unes des autres par rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe ternaire.

Ceci montre qu'à 77°K, les molécules NO_2 piégées dans $NaNO_3$ sont situées dans des sites NO_3^-, sont coplanaires avec les ions nitrates, et ont trois positions d'équilibre possible décalées de $2\pi/3$ par rapport à l'axe a, telles que l'axe binaire de NO_2 soit confondu avec l'un des trois axes binaires de NO_3^- (*fig.* 2 *a* et 2 *b*).

3. *Détermination des composantes des tenseurs g et k.* — Elles ont été calculées à partir des spectres observés en tenant compte dans l'hamiltonien de spin de la contribution des termes perturbateurs de deuxième ordre ([1]) et sont résumées dans le tableau I. Pour étudier l'influence de l'environnement du radical, nous donnons également dans ce tableau les composantes des tenseurs relatifs à NO_2 piégé dans $NaNO_2$ ainsi que NO_2 à l'état de radical libre, dont le spectre micro-onde a été analysé très

récemment [5]. Ces derniers résultats prouvent expérimentalement que le centre étudié, observé dans divers nitrates, est attribué avec raison au radical NO_2.

4. *Décomposition du tenseur* K. — L'électron non apparié de NO_2 occupe l'orbitale moléculaire $4a_1$ [[6], [7]], formée à partir d'orbites atomiques $2s_N$ et $2p_{bN}$ de l'azote, $2p_{b0}$ et $2p_{c0}$ des oxygènes. Le tenseur d'interaction hyperfine K est donc la somme de deux tenseurs diagonaux : $K = I + T$,

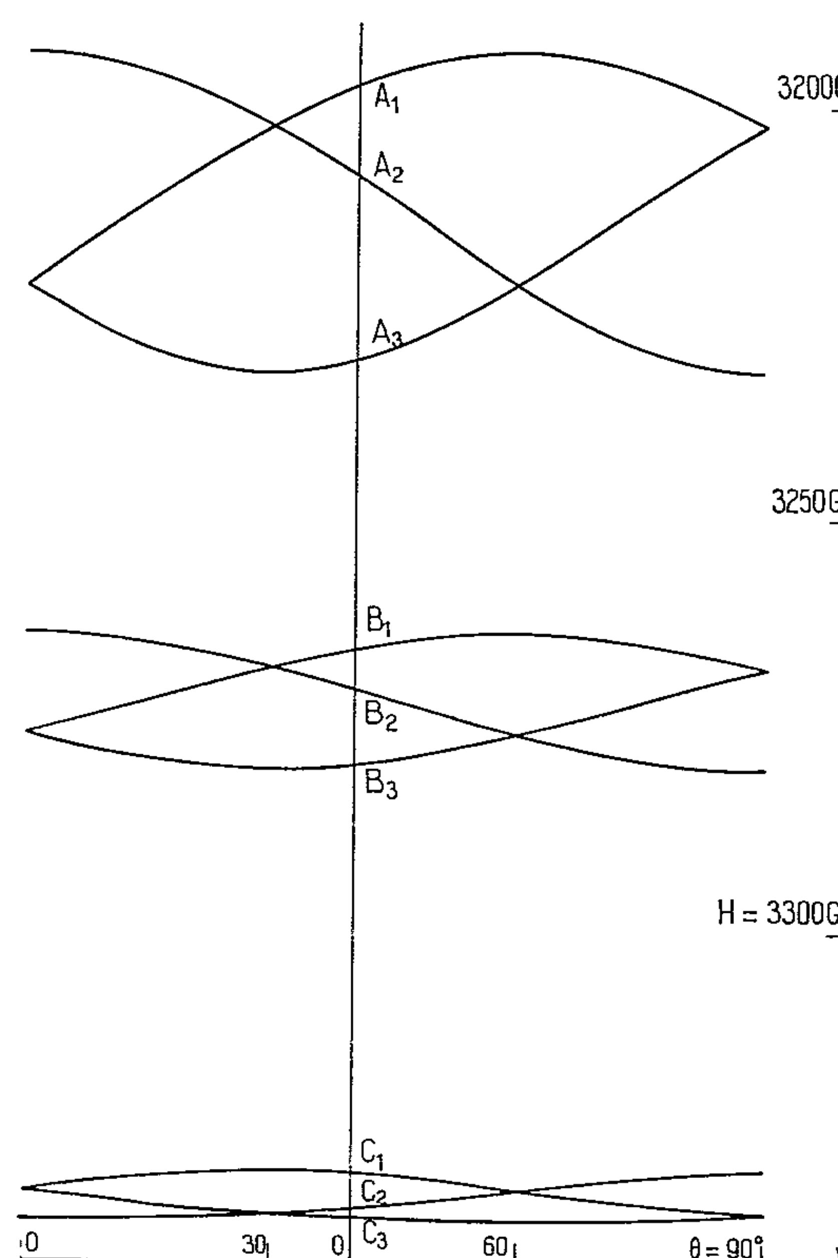


Fig. 1. — Variation angulaire du champ de résonance des raies d'absorption du radical NO_2 dans le plan des ions nitrates, relevée à la fréquence de 9 145 MHz.

où I représente le couplage de contact isotrope dû à l'orbite $2s_N$ et T le tenseur à trace nulle d'interaction dipolaire. Par suite de la longueur de la liaison N—O, la contribution des orbites électroniques des oxygènes à T est très faible.

Pour déterminer le signe des composantes A_i de K, nous utilisons la méthode qui consiste à envisager les huit combinaisons de signes possibles. L'interaction hyperfine dans le radical NO_2 étant grande, les densités électroniques associées aux orbites $2s_N$ et $2p_N$ sont nécessairement positives; de plus la valeur de T pour un orbite 100 % $2p_N$ sur l'azote est connue [8]. Une seule combinaison de signes des A_i est compatible avec ces conditions : celle où tous les A_i sont positifs. Ceci détermine I et T (tableau I).

L'orbite $2p_{bN}$ devrait conduire à un tenseur T à symétrie axiale par rapport à l'axe b. Le tenseur expérimental s'écarte nettement de cette symétrie, mais on peut le décomposer en une somme de deux tenseurs T′ et T″, à symétrie axiale, respectivement par rapport aux axes b et a de la molécule NO_2 (tableau I). L'interaction dipolaire du noyau d'azote avec la densité électronique de l'électron non apparié sur les deux oxygènes est beaucoup trop faible pour expliquer la valeur de T″. On est ainsi amené à supposer l'existence d'une densité électronique de caractère $2p_{aN}$ sur l'azote; celle-ci ne peut provenir que de l'orbitale moléculaire $2b_1$ de NO_2 ([7]).

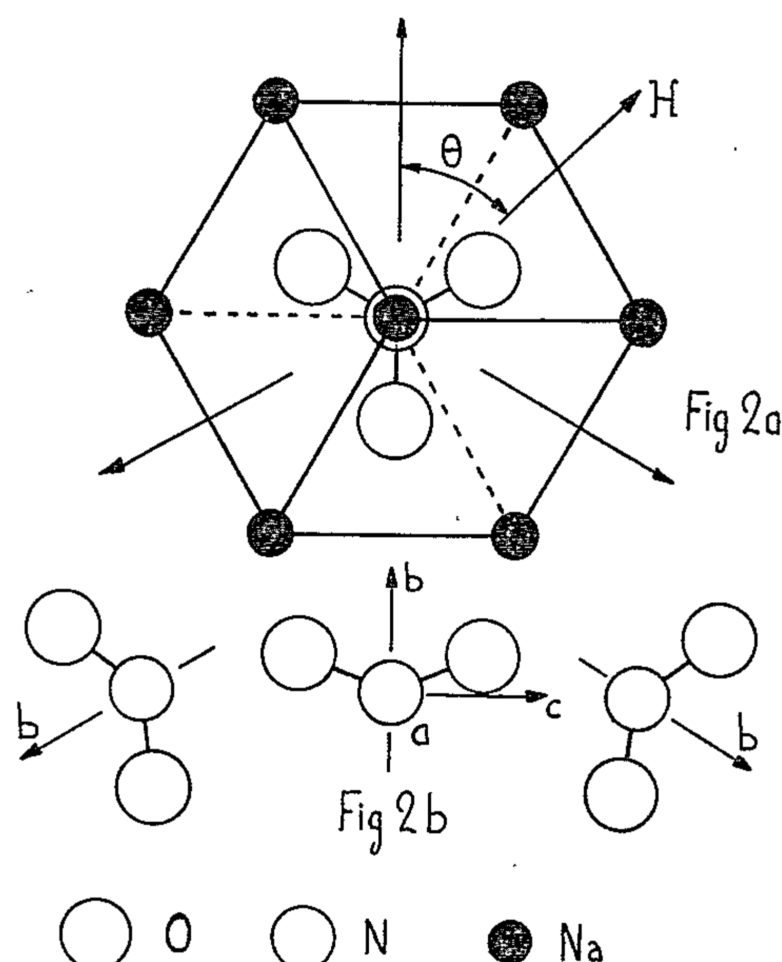


Fig. 2 *a*. — Structure cristallographique de $NaNO_3$.
Fig 2 *b*. — Les trois positions possibles de NO_2.

5. *Influence de la matrice cristalline sur le radical* NO_2. — Le tableau I montre que les valeurs de g de NO_2 ne sont pas influencées pratiquement par la matrice. Ceci est dû au blocage du moment orbital du radical libre. Par contre les variations des constantes d'interaction hyperfine sont beaucoup plus importantes.

Dans NO_2 libre, la densité de l'électron non apparié dans l'orbite $2s_N$ est faible, ce qui traduit une très forte asymétrie de la distribution électronique; il est donc normal que l'introduction du radical dans un site cristallin à symétrie plus élevée tende à accroître la symétrie de la distribution électronique, donc la densité de l'orbite $2s_N$. Ceci peut expliquer la croissance progressive du couplage de contact lorsque le radical est piégé dans $NaNO_2$ (orthorhombique) et $NaNO_3$ (rhomboédrique).

La valeur des composantes de T_2 pour NO_2 libre est de l'ordre de l'interaction dipolaire du noyau d'azote avec la densité de l'électron non apparié sur les oxygènes. Ceci montre que dans NO_2 libre, l'orbitale moléculaire $4a_1$

décrit bien entièrement l'électron non apparié. Lorsque NO_2 est piégé dans $NaNO_2$ ou $NaNO_3$, T″ est beaucoup plus important; la distorsion introduite par le champ cristallin amène une faible densité électronique dans l'orbitale $2b_1$.

TABLEAU I.

	NO_2 libre (4).	$NaNO_2$ (1).	$NaNO_3$.
g_a	2,006 178	2,005 7	2,005 8
g_b	2,001 99	2,001 5	2,001 4
g_c	1,991 015	1,991 0	1,991 5
Δg	-	± 0,000 5	± 0,000 4
$\langle g \rangle$	1,999 73	1,999 4	1,999 6
A_a (MHz)	-	+138,4	+143,2
A_b (MHz)	-	+190,2	+198,7
A_c (MHz)	-	+130,9	+135,5
ΔA (MHz)	-	± 0,5	± 0,5
I (MHz)	+146,5	+153,2	+159,1
T'_a (MHz)	− 19,42	− 19,75	− 21,1
T'_b (MHz)	+ 38,84	+ 39,5	+ 42,2
T'_c (MHz)	− 19,42	− 19,75	− 21,1
T''_a (MHz)	+ 0,69	+ 5	+ 5,1
T''_b (MHz)	− 0,345	− 2,5	− 2,55
T''_c (MHz)	− 0,345	− 2,5	− 2,55

6. *Largeur de raie du radical* NO_2 *dans* $NaNO_3$. — Elle varie de 3 à 4 gauss suivant l'orientation du cristal. On peut la comparer à la largeur de raie de 0,15 gauss du radical CO_2^- piégé dans $CaCO_3$ (9). CO_2^- est en effet isoélectronique de NO_2 et $CaCO_3$ et $NaNO_3$ ont même structure cristalline. Comme ^{42}Ca a un moment nucléaire nul, on est amené à attribuer la largeur de raie de NO_2 à l'interaction hyperfine non résolue de l'électron avec les 8 Na (I = 3 ou 2) voisins. Cette largeur de raie varie fortement avec la température en particulier par suite de réorientations par activation thermique de la molécule NO_2 autour de l'axe ternaire que nous étudions d'autre part.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) H. Zeldes et R. Livingston, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 563.
(2) H. Zeldes, *Proc. First Int. Conf. Param. Res.*, Jérusalem, 1962, Academic Press, New York, 1963, p. 764.
(3) R. Adde et P. Petit, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4862.
(4) K. Gesi et Y. Kazumata, *J. Phys. Soc. Japan*, 19, 1964, p. 1981.
(5) G. R. Bird et coll., *J. Chem. Phys.*, 40, 1964, p. 3378.
(6) M. Green et J. W. Linnett, *Trans. Farad. Soc.*, 57, 1961, p. 1.
(7) K. Hijikata et C. C. Lin, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 1183.
(8) G. Dousmanis, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 967.
(9) S. A. Marshall et coll., *Molecular Physics*, 8, 1964, p. 225.

(*Institut d'Électronique, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Méthode de détection directe du centre de gravité de l'impulsion de courant d'un compteur à scintillation.* Note (*) de M. **Raymond Richert**, présentée par M. Louis de Broglie.

Cette méthode tient directement compte de la forme des impulsions de courant, elle doit permettre de visualiser les fluctuations de temps introduites par le compteur, et par discrimination, une information de temps plus précise.

Soit $i(t)$ la fonction du temps représentant le courant de sortie d'un compteur, et t_c la position dans le temps du centre de gravité de cette impulsion de courant. En prenant le moment par rapport à $t=t_c$ de chaque point de la fonction $i(t)$, nous obtenons une fonction $v(t)$:

$$v(t)=(t_c-t)\,i(t)$$

qui a un passage par zéro au temps $t=t_c$. Ce passage nous donnera donc la position dans le temps du centre de gravité.

La transformée de Laplace de la fonction $v(t)$ est donnée par l'équation

$$\text{(A)}\qquad v(p)=t_c i(p)+\frac{di(p)}{dp}.$$

En première approximation la fonction $i(t)$ peut s'écrire

$$i(t)=e^{-\alpha t}-e^{-\beta t}$$

à un facteur constant près donnant l'amplitude. Les facteurs α et β sont des fonctions de la constante de temps de décroissance du scintillateur et des caractéristiques du photomultiplicateur.

La transformée de Laplace de $i(t)$ étant donnée par

$$i(p)=\frac{1}{p+\alpha}-\frac{1}{p+\beta},$$

l'équation (A) pourra s'écrire

$$v(p)=t_c\left[\frac{1}{p+\alpha}-\frac{1}{p+\beta}\right]-\left[\frac{1}{(p+\alpha)^2}-\frac{1}{(p+\beta)^2}\right].$$

ou encore

$$\text{(B)}\qquad v(p)=i(p)\left[t_c-\frac{1}{p+\alpha}-\frac{1}{p+\beta}\right].$$

En portant dans cette équation la valeur de t_c,

$$\text{(C)}\qquad t_c=\frac{\int_0^\infty t\,i(t)\,dt}{\int_0^\infty i(t)\,dt}=\frac{1}{\alpha}+\frac{1}{\beta},$$

nous aurons finalement

$$(\mathrm{D}) \qquad v(p) = i(p)\left[\frac{p}{\alpha(p+\alpha)} + \frac{p}{\beta(p+\beta)}\right] = v_1(p) + v_2(p).$$

Ainsi nous pouvons obtenir la fonction $v(t)$ par l'addition dans des proportions convenables de deux fonctions, $v_1(t)$ et $v_2(t)$. Ces dernières fonctions étant obtenues en faisant traverser deux impédances z_1 et z_2, ayant pour images $z_1 = p/(p+\alpha)$ et $z_2 = p/(p+\beta)$, par des courants proportionnels à $i(t)$.

De même, nous obtiendrons la fonction $w(t) = ti(t)$ par l'addition de deux fonctions $w_1(t)$ et $w_2(t)$ telles que

$$w(p) = i(p)\left[\frac{1}{p+\alpha} + \frac{1}{p+\beta}\right] = w_1(p) + w_2(p).$$

Suivant l'équation (C) nous pouvons donc avoir une grandeur proportionnelle à t_c. Il en résultera un spectre des fluctuations du centre de gravité dans le temps.

Comme les impulsions de bruit de fond, ainsi que les impulsions provenant de rayonnements de différentes natures ont des formes différentes, le spectre des centres de gravité devrait les séparer nettement. Il sera alors facile d'éliminer le bruit de fond et de faire une sélection entre nature de rayonnement.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(*Centre de Recherches nucléaires, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE THÉORIQUE. — *Application du modèle rotationnel phénoménologique au noyau du lithium* 6. Note (*) de MM. **Daniel Gogny** et **Maurice Jean**, présentée par M. Francis Perrin.

L'application du modèle rationnel à ^{6}Li a permis de rendre compte d'une manière satisfaisante des propriétés à basse énergie de ce noyau : schéma de niveau, moment quadrupolaire, moment magnétique et désintégration β.

Le domaine d'applicabilité du modèle rotationnel phénoménologique s'est constamment étendu vers le domaine des noyaux légers. Dans la région de la couche $1p$, Kurath et Picman ([1]) ont montré que la déformation des couches nucléaires peut fort bien simuler le mélange de configuration contenu dans les fonctions d'onde du couplage intermédiaire qui rendent bien compte des propriétés des noyaux de cette région ([2]). Le succès de l'application du modèle rotationnel au noyau ^{7}Li par Clegg ([3]) et Chesterfield et Spicer ([4]) a confirmé la validité d'une description collective pour des noyaux aussi légers. Dans la présente Note on a examiné dans quelle mesure cette description s'applique encore à un noyau plus proche de la couche complète $(1S)^4$ tel que ^{6}Li.

Notre modèle utilise, pour la description des propriétés de ^{6}Li, les degrés de liberté d'une paire neutron-proton ainsi que les degrés de liberté collectifs (angle d'Euler) associés à la rotation d'ensemble du système. L'hamiltonien correspondant H se décompose alors en

$$H = H_{\text{part}} + H_{\text{rot}} + (\text{R.P.C.}), \tag{1}$$

H_{part} décrit le mouvement des deux extra-nucléons et a pour expression

$$H_{\text{part}} = \sum_{i=1}^{2} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}_i^2 + V(\vec{r}_i) \right] + \frac{\hbar^2}{2\mathcal{J}} \vec{j}^2 + V_{12}, \tag{2}$$

où le premier terme est l'hamiltonien de Nilsson H_N, $\mathcal{J}$ le moment d'inertie du noyau ^{6}Li et $\vec{j} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$ est le moment angulaire total de la paire neutron-proton. V_{12} est un potentiel représentant une interaction résiduelle H_{rot} est l'hamiltonien de la rotation collective et (R. P. C.) désigne, comme il est usuel ([5]), le terme de Coriolis qui couple les deux types de degrés de liberté. On utilise comme fonctions de base les fonctions propres de l'hamiltonien $H_0 = H_N + H_R$ en supposant que le neutron et le proton occupent l'orbite n° 3 de Nilsson. Les termes d'interaction de (2) sont traités comme perturbation du premier ordre, mais le terme (R. P. C.) est diagonalisé exactement dans l'espace des fonctions de base. Celles-ci

sont, avec les notations usuelles auxquelles s'ajoute le spin isotopique T = 0 ou 1 :

$$(3)\quad \begin{cases} \psi_I^{M,K=1,T=0} = \sqrt{\dfrac{2I+1}{16\pi^2}}\left\{ D^I_{M1}\chi_1^{T=0}(1, 2) + (-)^{I+1} D^I_{M-1}\chi_{-1}^{T=0}(1, 2)\right\}; \\ \psi_I^{M,K=0,T} = \sqrt{\dfrac{2I+1}{8\pi^2}}\, D^I_{M0}\chi_0^T(1, 2)\begin{cases} T=0, & I \text{ impair}, \\ T=1, & I \text{ pair}, \end{cases} \end{cases}$$

où les fonctions $\chi_K^T(1, 2)$ sont construites à partir des fonctions de Nilsson. Pour I *pair*, les fonctions d'ondes de notre modèle sont les fonctions (3) elles-mêmes car il n'y a pas d'éléments de matrice de (R. P. C.) entre elles. Au contraire, pour I *impair*, (R. P. C.) induit un mélange des bandes K = 0 et K = 1. Les fonctions d'onde sont alors

$$\psi_{I:\,\text{impair}}^{M,T=0} = \alpha\psi_I^{M,K=0,T=0} + \beta\psi_I^{M,K=1,T=0} \qquad (\alpha^2+\beta^2=1).$$

Le calcul des énergies fait intervenir les paramètres $x = \hbar^2/2\mathcal{J}$, b qui est lié à l'élément de matrice non diagonal de (R. P. C.) et Δ élément de matrice diagonal des deux derniers termes de H_{part}.

Pour T = 1, on attribue les deux premiers états I = 0 et I = 2 aux niveaux à 3,56 et 5,35 MeV respectivement. Le seul paramètre qui intervient est $x_{T=1}$ qui vaut 0,3 MeV. On s'attend à l'existence d'un niveau I = 4 à 9,6 MeV.

Pour T = 0, les niveaux I = 1, fondamental et à 5,5 MeV, I = 3 à 2,18 MeV et I = 2 à 4,52 MeV permettent de déduire :

$$x_{T=0} = 0{,}6\ \text{MeV}, \qquad b = 3{,}14, \qquad \Delta = -\,0{,}072\ \text{MeV}.$$

Pour l'état fondamental on a $\alpha = 0{,}62$ et $\beta = 0{,}78$. On s'attend à l'existence d'un niveau I = 3 vers 15 MeV et d'un niveau I = 4 vers 21 MeV. La valeur du moment d'inertie est voisine de celle obtenue ([4]) pour ^{7}Li pour lequel $x_{^7\text{Li}} = 0{,}54$.

Un test sensible de la cohérence interne du modèle réside dans l'évaluation du paramètre b à l'aide des fonctions de Nilsson. Il est alors nécessaire de connaître la valeur du paramètre de déformation ε. Celui-ci a été calculé en minimisant l'énergie totale de la structure de particules suivant la méthode de Nilsson ([6]). La valeur du paramètre de couplage spin orbite $\varkappa$ a été fixée à $\varkappa = 0{,}08$ qui donne le meilleur accord d'ensemble, après avoir été variée dans un large domaine. On obtient pour la déformation d'équilibre $\varepsilon = 0{,}42$. Le calcul théorique de b donne alors la valeur 3,11 en bon accord avec la valeur empirique.

Le moment quadrupolaire Q est, par l'intermédiaire du mélange de bandes, un autre test très sensible du modèle. Le moment quadrupolaire intrinsèque a été évalué en prenant pour la partie radiale des fonctions d'oscillateur

$$a = \sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega_0}} = 2{,}32 \,.\, 10^{-13}\ \text{cm} \quad ([7]).$$

On trouve finalement $Q_{\text{théorique}} = -7,5 \cdot 10^{-28}\,\text{cm}^2$ en bon accord avec la valeur expérimentale $-8 \cdot 10^{-28}\,\text{cm}^2$. Le moment magnétique μ a été également calculé en utilisant la valeur $g_R = Z/A$ du facteur gyromagnétique collectif. On trouve $\mu_{\text{théorique}} = 0,854$ nm comparé à la valeur expérimentale 0,822 nm et aux valeurs 0,88 et 0,63 nm fournies par le couplage L-S et le couplage *j-j*. Enfin la vie moyenne pour la désintégration β, $^6\text{He} \to {}^6\text{Li}$, a été calcuée. On a obtenu $\log_{10} ft_{\text{th}} = 2,98$ alors que la valeur expérimentale est 2,92.

Il n'a pas été possible d'obtenir un accord meilleur que qualitatif entre les valeurs empiriques et théoriques de Δ, de l'énergie d'extraction des nucléons *s* et *p* déduits des réactions (*p*, 2*p*) et des moments d'inertie en raison de l'incertitude sur l'interaction résiduelle V_{12}.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) D. Kurath et L. Picman, *Nucl. Phys.*, 10, 1959, p. 313.
(2) D. Kurath, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 216.
(3) A. B. Clegg, *Phil. Mag.*, 6, 1961, p. 1207.
(4) C. M. Chesterfield et B. M. Spicer, *Nucl. Phys.*, 41, 1963, p. 675.
(5) A. K. Kerman dans *Nuclear Reactions*, I, Endt. et Demeur.
(6) S. G. Nilsson, *Mat. Fys. Medd. Dam. Vid. Selsk.*, 29, nº 16, 1955.
(7) B. C. Carldon et I. Talmi, *Phys. Rev.*, 96, 1954, p. 436.

(*Commissariat à l'Énergie atomique*
et *Laboratoire de Physique théorique, Département de Physique nucléaire,*
B. P. nº 1, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur le calcul des spectres d'évaporation de particules chargées.* Note (*) de M. **Rui da Silveira**, présentée par M. Francis Perrin.

On compare les spectres expérimentaux d'évaporation de particules α aux distributions calculées d'après le modèle statistique. Il est montré que l'émission de particules chargées d'énergie très inférieure à la barrière coulombienne peut être obtenue correctement si l'on prend une approximation convenable pour la section efficace du processus inverse.

Nous avons essayé lors d'un récent travail [1], de rendre compte du spectre expérimental d'évaporation nucléaire de particules chargées en faisant intervenir la déformation du noyau excité, pour expliquer les seuils très bas de l'émission de ces particules. Le désaccord entre ce seuil expérimental et le début du spectre calculé par les méthodes habituelles est ainsi réduit. Mais, des précisions importantes sur le spectre « arrière » de particules α, émises lors du bombardement de cibles de bismuth par des protons de 155 MeV, ont été apportées récemment au laboratoire, par H. Dubost et coll. [2]. La valeur discernée pour le seuil est d'environ 16 MeV. Nous constatons dès lors, qu'un écart toujours important subsiste entre les spectres calculé et expérimental. La voie qui consiste à envisager, soit une déformation plus importante, soit une augmentation des dimensions du noyau ne convient pas, car on serait conduit à des rapports de probabilité d'émission neutrons/particules chargées, nettement en désaccord avec l'expérience. Nous sommes alors amené à chercher par ailleurs une raison supplémentaire pour expliquer le désaccord subsistant. Nous avons porté notre attention sur les approximations habituellement utilisées pour exprimer analytiquement, sous une forme simple, la section efficace inverse $\sigma(\varepsilon)$ qui figure dans l'expression du spectre théorique établi par Weisskopf [3] :

$$P(\varepsilon)\,d\varepsilon = \text{Cte}\,\varepsilon.\sigma(\varepsilon)\,\omega(E - B - \varepsilon)\,d\varepsilon. \tag{1}$$

Ces approximations, dont la forme la plus couramment utilisée est

$$\begin{cases} \sigma(\varepsilon) = \sigma_g(1 + C)\left(1 - \dfrac{KV}{\varepsilon}\right) \quad \text{pour } \varepsilon > KV \\ \text{et} \\ \qquad \sigma(\varepsilon) = 0 \quad \text{pour } \varepsilon \leqq KV\,(K < 1), \end{cases} \tag{2}$$

proposée par Dostrovsky et coll. [4], ont l'avantage de permettre l'obtention d'expressions très simples pour le calcul des probabilités d'émission de particules chargées. Nous ferons cependant remarquer que l'expression de $\sigma(\varepsilon)$ figure dans (1) à multiplier par $\omega(E)$, qui est une fonction croissant très rapidement $[\omega \sim \exp f(E)]$ avec l'énergie d'excitation du noyau résiduel. L'émission de particules de faible énergie, en-dessous de $\varepsilon = KV$,

devient dès lors favorisée, en raison du rôle amplificateur de $\omega(E)$. A plus grande énergie, la situation s'inverse. Au-delà de $\varepsilon > 1,6$ V, et pour des énergies d'excitation jusqu'à 200 MeV environ, le rôle de $\sigma(\varepsilon)$ devient négligeable. Nous pouvons conclure donc, que c'est dans la région $\varepsilon < 1,6$ V qu'il importe d'utiliser pour $\sigma(\varepsilon)$ une forme aussi correcte que possible. En conservant l'expression (2), une tentative a été faite tout récemment par Porile ([5]) de faire correspondre les spectres calculé et expérimental en choisissant les paramètres C et K. L'accord est cependant artificiel,

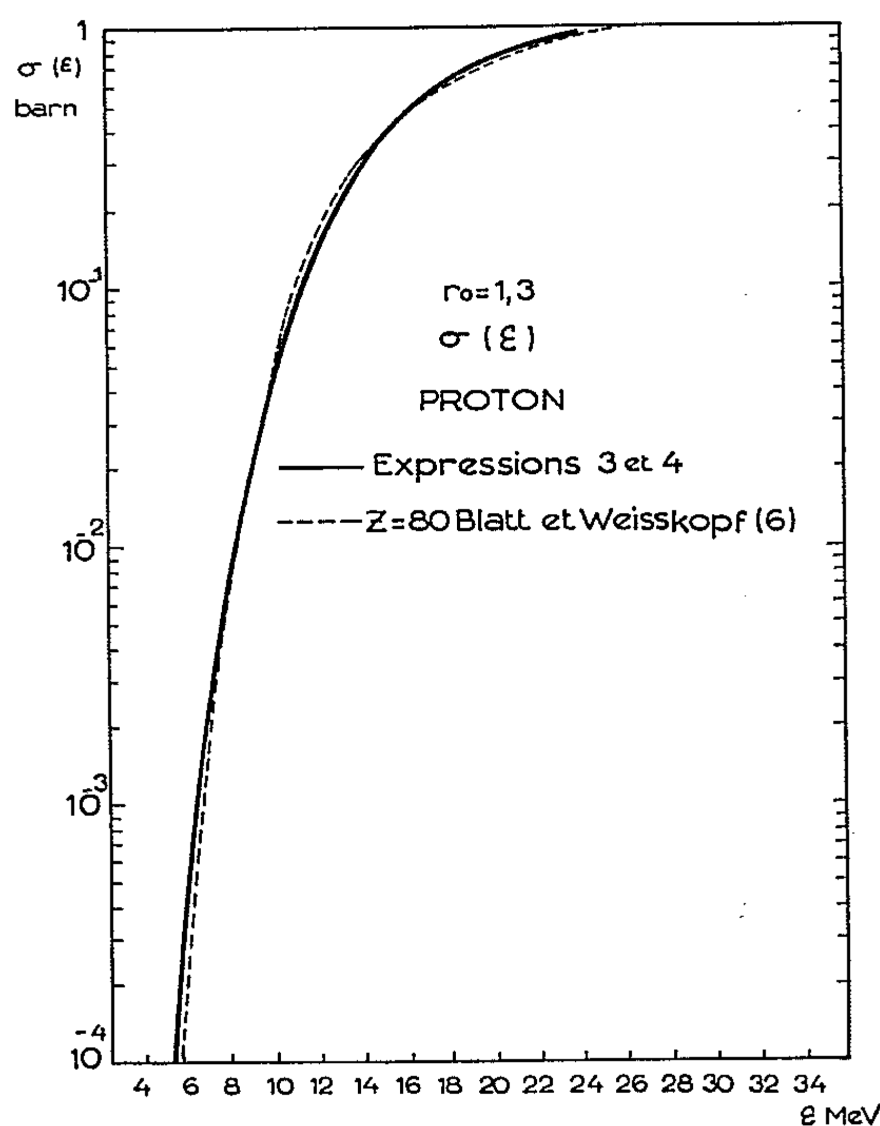


Fig. 1.

car l'équation (2) ne correspond plus aux prévisions théoriques. En réalité, il faut abandonner cette expression, pour laquelle aucune valeur des paramètres C et K n'est vraiment convenable. Nous avons adopté la solution qui consiste à remplacer la courbe $\sigma(\varepsilon)$ théorique par deux expressions, traduisant correctement sa forme dans toute la région où elle joue un rôle non négligeable. Jusqu'à $\varepsilon \simeq 1,1$ V, nous avons utilisé une expression du type

$$(3)\qquad \sigma(\varepsilon) = C_1 \exp\left\{ C_2 \sqrt{1 - \frac{(C_3 - \varepsilon)^2}{C_4}} - C_5 \right\}.$$

Pour les valeurs de ε plus élevées, nous avons conservé une expression du type (2),

$$(4)\qquad \sigma(\varepsilon) = A\left(1 - \frac{B}{\varepsilon}\right),$$

avec un choix convenable des paramètres A et B. L'emploi de $r_0 = 1,5$ fm conduisant à des sections efficaces d'émission de particules α nettement

en désaccord avec l'expérience, nous avons adopté une valeur plus petite, $r_0 = 1{,}3$ fm. Les divers paramètres, ainsi que les régions où chacune des deux expressions est utilisée, se trouvent rassemblés dans le tableau I, pour les protons et particules α, dans le cas du bismuth.

TABLEAU I.

	A.	B.	C_1.	C_2.	C_3.	C_4.	C_5.
Proton	1,69	11,04	0,022	13,5	19,4	225	10
α	2.29	24	0,002	15,45	31	237	10

Proton.	α.	Expression.
De 4,4 à 19,4 MeV	De 16 à 29 MeV	(3)
De 19 à $E - B_p$ MeV	De 29 à $E - B_\alpha$ MeV	(4)

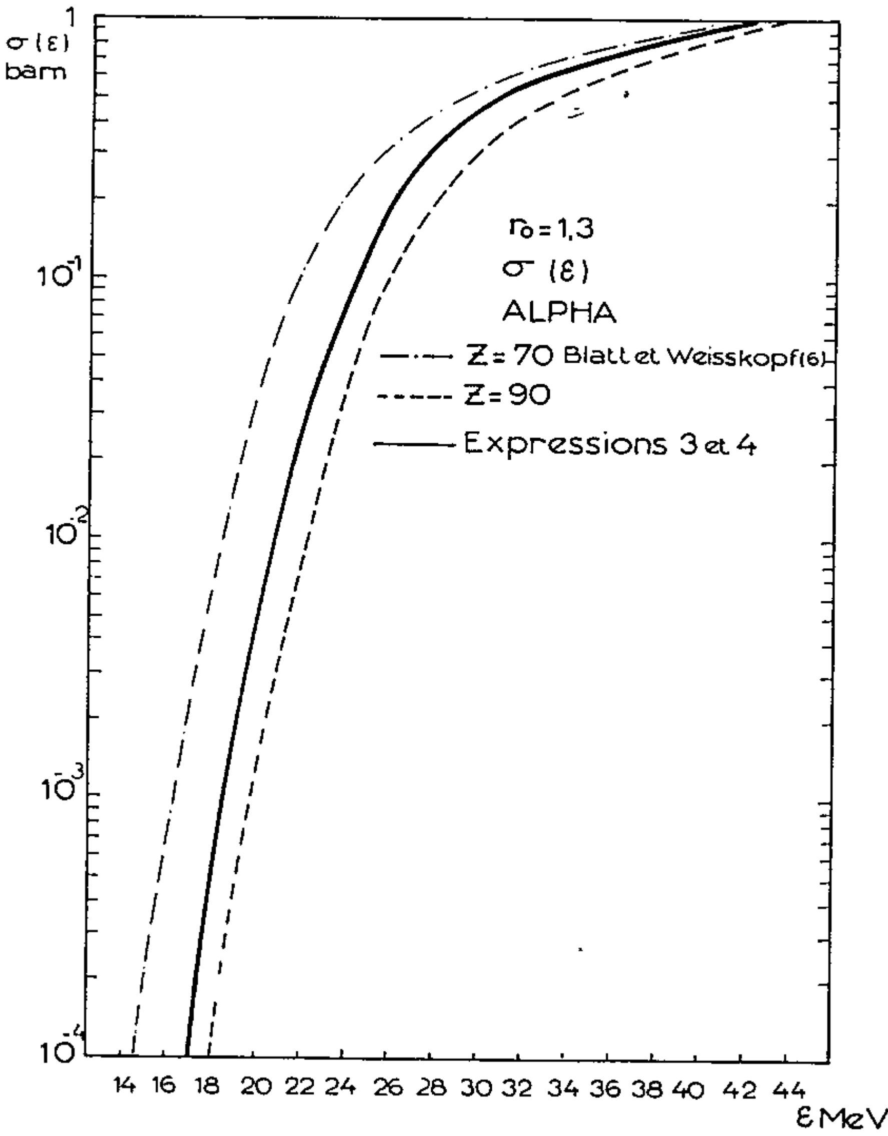


Fig. 2.

Les figures 1 et 2 montrent les approximations utilisées, comparées aux résultats de la théorie du continuum, Blatt et Weisskopf ([6]). Dans le cas des particules alpha, nous avons dû interpoler les résultats disponibles pour Z = 70 et Z = 90, faute de données précises pour Z = 80.

Nous avons inclus ces approximations dans une étude détaillée ([7]) du processus d'évaporation par la méthode de Montecarlo, suivant le schéma général proposé par Dostrovsky et coll. ([4]). Nous constatons (*fig.* 3 et 4) que l'emploi d'une forme correcte pour $\sigma(\varepsilon)$ améliore très nettement les résultats. Les particules de faibles énergies sont expliquées sans faire intervenir une valeur anormalement élevée de r_0 et par conséquent la

section efficace totale d'évaporation de particules chargées n'est pas artificiellement accrue. L'accord avec les valeurs expérimentales est bien meilleur de ce point de vue également.

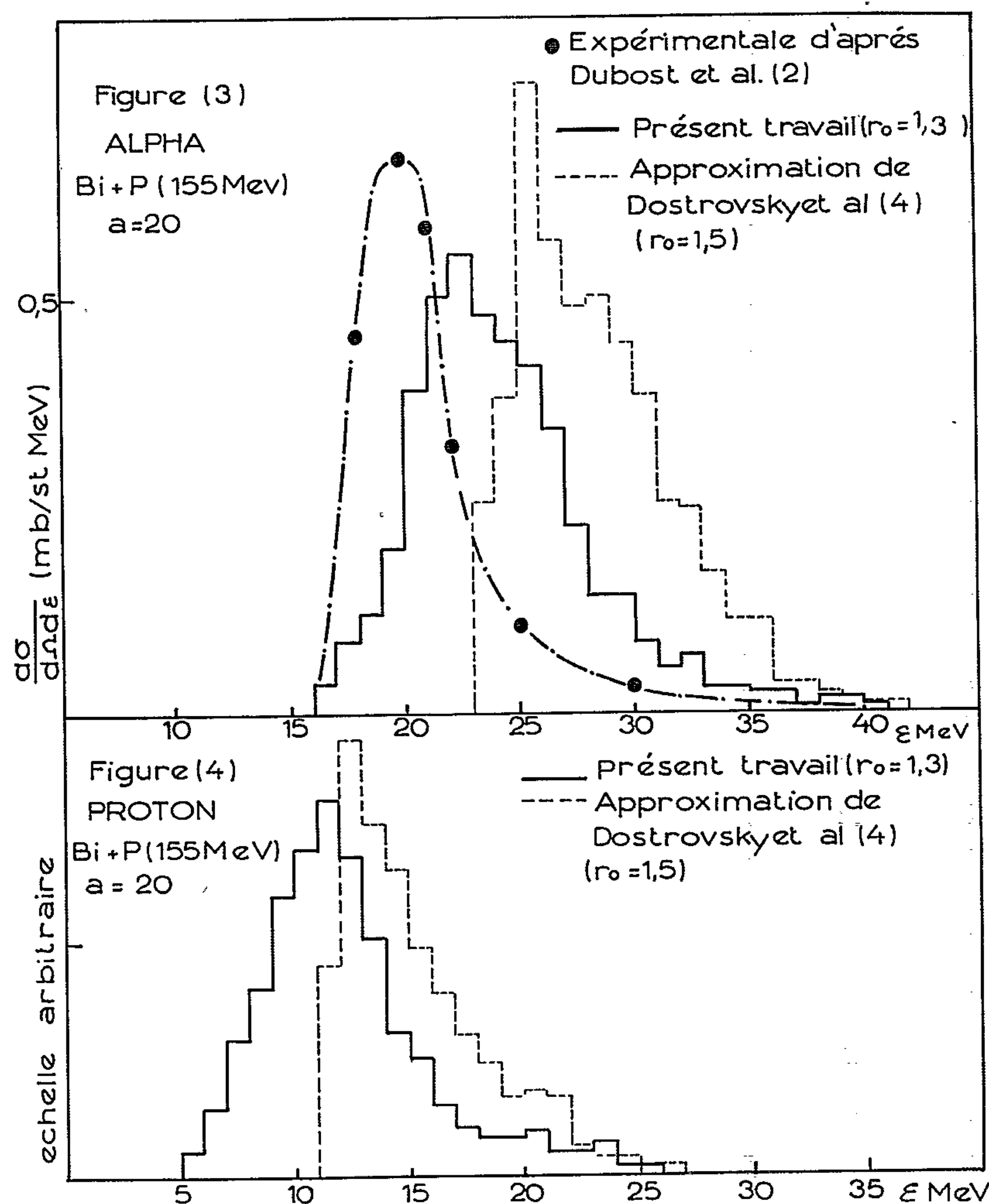


Fig. 3. — Comparaison du spectre expérimental (2) d'évaporation de particules α, avec les résultats de calcul obtenus avec les approximations proposées, et celles de Dostrovsky et coll. (4).

Fig. 4. — Comparaison des spectres d'évaporation de protons, calculés suivant les deux approximations citées. (a est le paramètre de densité de niveaux figurant dans l'expression $\omega \sim \exp 2\sqrt{aE}$.)

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) R. Silveira, *Phys. Lett.*, 9, 1964, p. 252.
(2) H. Dubost, M. Lefort, J. Peter et X. Tarrago, *Phys. Rev.* (sous presse).
(3) *Phys. Rev.*, 52, 1937, p. 295.
(4) I. Dostrovsky, Z. Fraenkel et G. Friedlander, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 683.
(5) *Phys. Rev.*, 135, 1964, p. B 371.
(6) *Theoritical Nuclear Physics*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1952.
(7) R. Silveira, *Thèse*, Paris (sous presse).

(Laboratoire de Physique nucléaire des Facultés des Sciences de Paris-Orsay.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude des réactions* $^{16}O(d, p_1)$ *et* $^{11}B(d, p_0)$ *à basse énergie* (300 keV). Note (*) de Mme **Nicole Longequeue**, MM. **Henri Beaumevieille**, **Jean-Pierre Longequeue**, **Michel Sandon** et **Émile Ligeon**, transmise par M. Louis Néel.

Les distributions angulaires des réactions $^{16}O(d, p_1)$ et $^{11}B(d, p_0)$ à des énergies de l'ordre de 300 keV montrent une nette remontée pour les angles arrière. Un essai d'interprétation des distributions angulaires $^{16}O(d, p_1)$ a été fait en utilisant la théorie du stripping de Coulomb [(1), (2), (3)] et est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Ces réactions ont été étudiées en utilisant l'accélérateur 600 keV (*Félici*). La réaction $^{16}O(d, p_1)$ a été étudiée pour des énergies de deutons de 300 à 450 keV et la réaction $^{11}B(d, p_0)$ de 200 à 300 keV (les rendements étant trop faibles au-dessous de ces énergies). Les protons de ces deux réactions étaient détectés par des jonctions à barrière de surface qui permettaient la détection simultanée de ces protons et des α_0 et p_0 dans le cas de la réaction sur ^{16}O et des α_0 dans le cas de la réaction sur ^{11}B. Les distributions angulaires et courbes d'excitation des diverses réactions ont été étudiées (4). Les distributions angulaires $^{16}O(d, p_1)$ à $E_d = 326$, 397 et 450 keV sont données figure 2 et celle de la réaction $^{11}B(d, p_0)$ à $E_d = 300$ keV est donnée sur la figure 1. Ces distributions angulaires sont caractérisées par une remontée très nette pour les angles arrière.

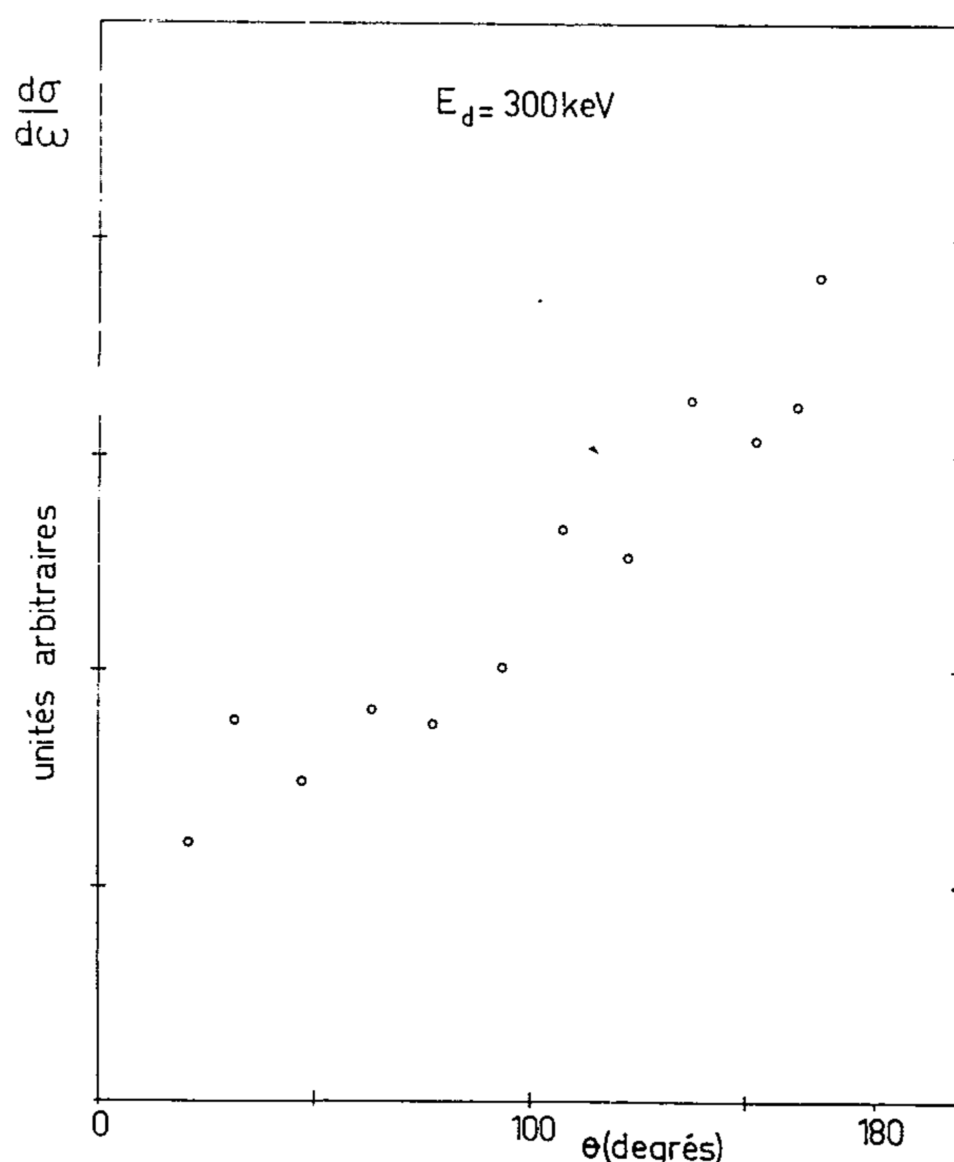


Fig. 1. — Distribution angulaire de la réaction $^{11}B(d, p_0)$ (points expérimentaux).

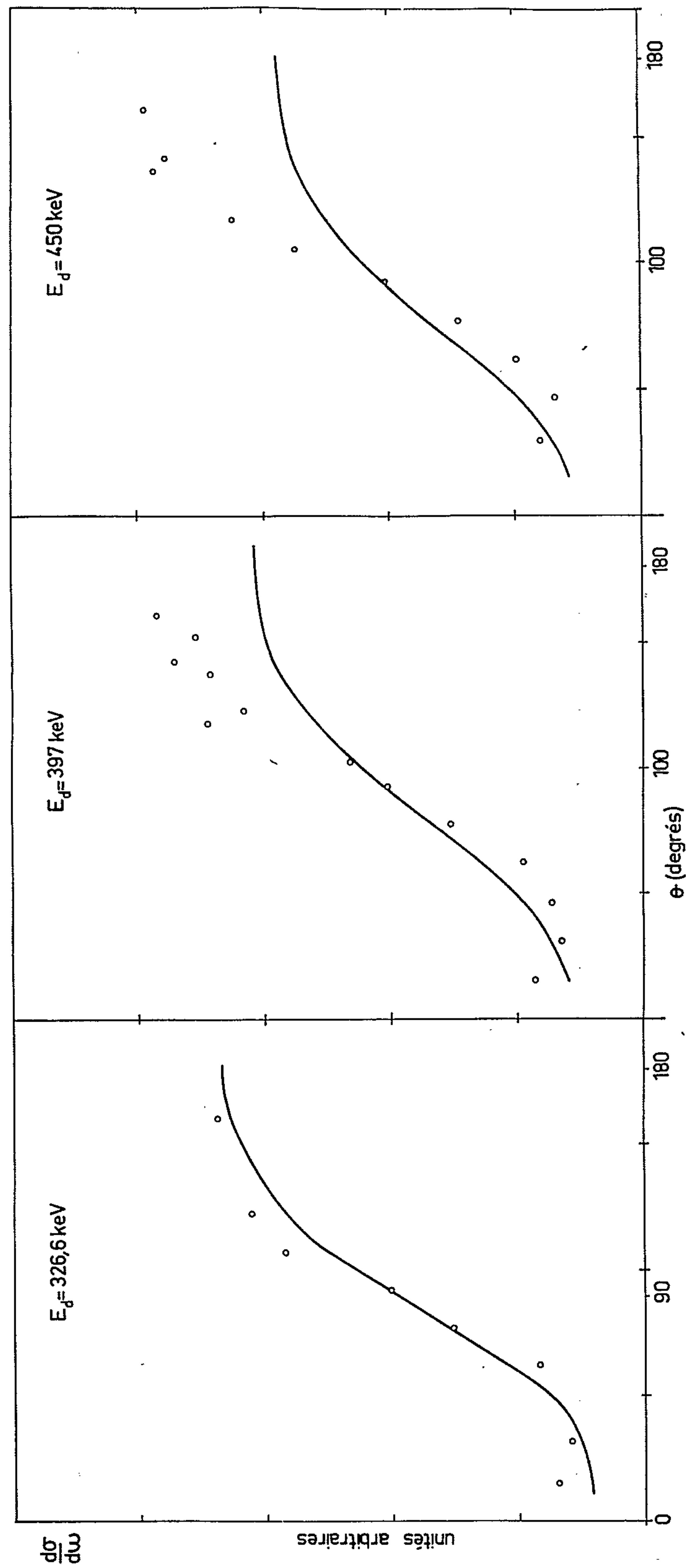


Fig. 2. — Distributions angulaires de la réaction $^{16}O(d, p_1)$ (points expérimentaux et courbe calculée).

D'autre part, dans la gamme d'énergie considérée, la courbe d'excitation de la réaction $^{16}O(d, p_1)$ ne montre pas de résonance et les distributions angulaires de la réaction $^{16}O(d, \alpha)$ sont symétriques par rapport à 90°. La forte asymétrie des distributions angulaires $^{16}O(d, p_1)$ ne pouvant pas s'expliquer par l'interférence de deux niveaux de parités opposées, suggère un phénomène d'interaction directe. Nous avons donc fait un essai d'interprétation de ces distributions angulaires par la théorie du stripping de Coulomb [(1), (2), (3)], étant donné les faibles énergies auxquelles les expériences ont été faites. Les courbes représentées sur la figure 1 sont les courbes ainsi calculées et montrent un bon accord avec les résultats expérimentaux. La réaction $^{11}B(d, p_0)$ ne remplissant pas les conditions de validité de cette théorie, (l'énergie des protons étant supérieure à la barrière de Coulomb), l'interprétation de cette réaction sera donnée ultérieurement.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) K. A. TER MARTIROSIAN, *Soviet Physics J. E. T. P.*, 2, 1956, p. 620.

(2) L. C. BIEDENHARM, K. BOYER et M. GOLDSTEIN, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 383.

(3) A. DAR, A. DE SHALIT et A. S. REINER, *Phys. Rev.*, 131, 1963, p. 1732.

(4) A paraître.

(*Laboratoire de Physique nucléaire,*
Université et Centre d'Études nucléaires de Grenoble, B.P. 269, *Isère.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les caractéristiques mécaniques des hauts polymères irréguliers dans l'état élastomérique et après la trempe.* Note (*) de MM. **Marcel Bideau**, **Michel Chatain** et **Pierre Dubois**, présentée par M. Paul Pascal.

La détermination des températures de transition des polymères linéaires a une importance pratique, en particulier dans le formage. Nous avons indiqué à ce propos, dans une Note précédente [1], l'intérêt des diagrammes thermomécaniques, découlant des essais de traction effectués à différentes températures. Cette nouvelle étude précise l'intérêt de ces diagrammes dans l'état élastomérique, appelé aussi caoutchoutique, que présentent les polymères linéaires à chaud. Elle montre aussi l'amélioration de la résistance à la rupture, qui résulte d'une trempe effectuée à l'air, sous la contrainte de traction.

Diagrammes thermomécaniques du polyméthacrylate de méthyle (PMM) et du polychlorure de vinyle rigide (PCV). — Les courbes de la figure 1 et 2 sont relatives à l'évolution, en fonction de la température, de la contrainte et de l'allongement à la rupture, de l'allongement résiduel en pour-cent de l'allongement à la rupture et du module d'élasticité de ces deux polymères.

D'après ces courbes, on peut admettre, entre les états plastique et élastomérique habituels pour chacun d'eux, l'existence d'une zone transitoire, dont l'étendue dépend des conditions expérimentales et, en particulier, de la vitesse de la déformation. Avec un allongement de 150 % à la minute, cette zone se situe approximativement entre 110 et 135°C pour le PMM et entre 78 et 95° pour le PCV.

Dans cet état transitoire, ainsi que le montrent les schémas des courbes de traction présentées dans le haut de la figure 1, les seuils d'écoulement haut et bas ont disparu et le résidu de déformation est moins important que dans l'état plastique précédent. Ce résidu s'atténue d'ailleurs progressivement quand la température s'élève. Dans l'état élastomérique au contraire, la recouvrance élastique est presque totale, comme le montrent les courbes des allongements résiduels. Quand les propriétés visco-élastomériques défavorables apparaissent ensuite, la résistance à la rupture est de plus en plus faible.

Effet d'une trempe à l'air sous contrainte. — En vue d'une meilleure connaissance du phénomène de la trempe à l'air, mise en jeu dans le formage et des propriétés mécaniques qui en dérivent, nous avons fait les expériences suivantes. Un étirage important et d'un même pourcentage a été effectué à différentes températures. A chacune d'elles, un refroidissement sous la contrainte d'étirage a été fait par l'ouverture rapide du four.

Les résultats que traduisent les courbes de la figure 3 relatives au PCV étiré à 125 % révèlent nettement la température de passage de l'état plastique à l'état intermédiaire plastoélastomérique, vers 78°C.

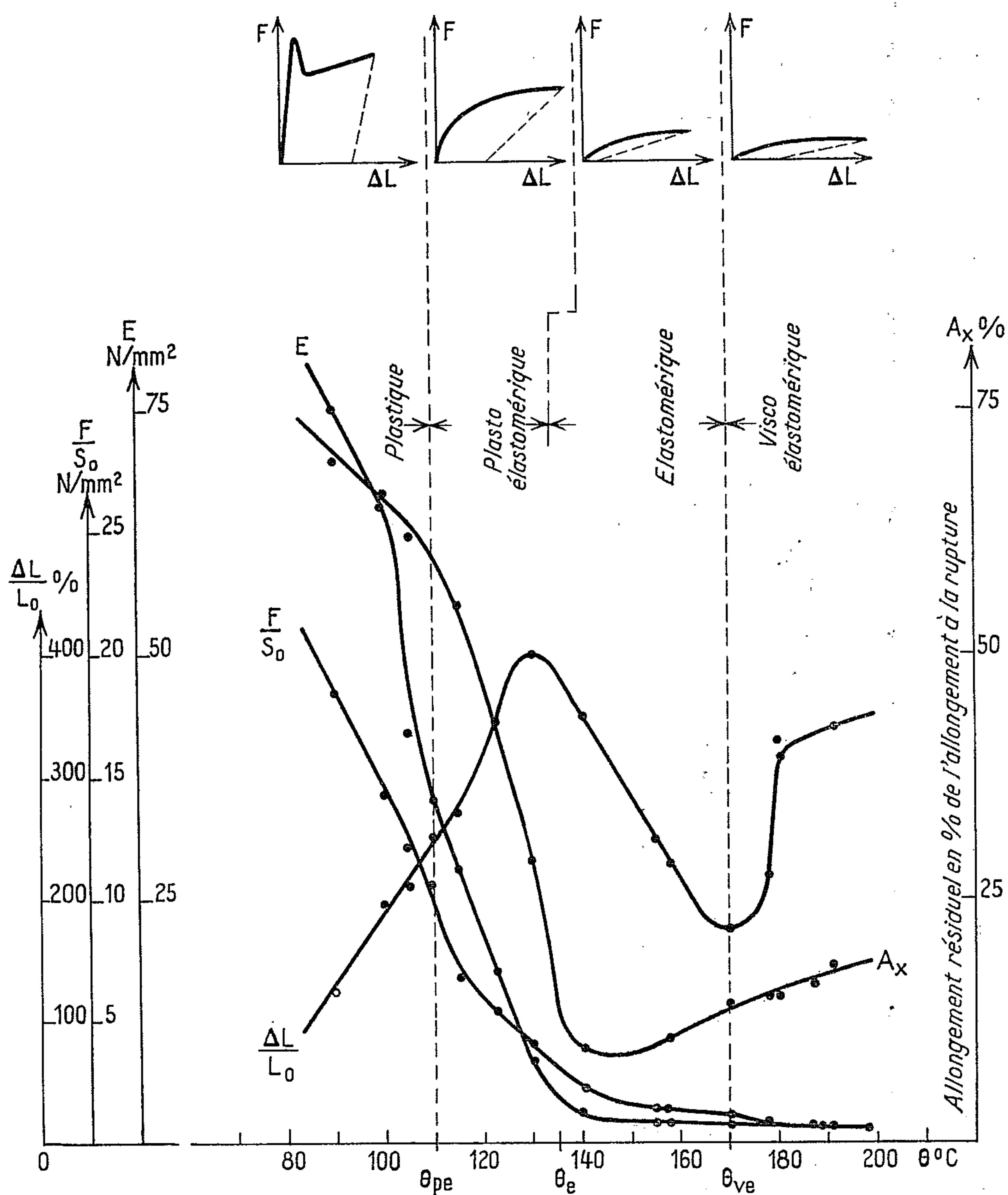


Fig. 1. — Essais de traction à chaud sur PMM non plastifié.

A la température de 93°C, l'étirage peut conduire à un allongement maximal à la rupture de l'ordre de 350 %, sous une contrainte faible d'environ 8 N/mm² (*fig.* 2). Dans le cas d'un étirage de 125 % à cette température, il suffit de 5 N/mm² et, après la trempe à l'air sous cette tension, le matériau acquiert une contrainte de rupture élevée voisine

de 150 N/mm² avec un allongement d'environ 45 % (*fig.* 3). Ces valeurs montrent l'importance de l'orientation donnée à chaud par la contrainte d'étirage et conservée par le refroidissement, sous cette contrainte,

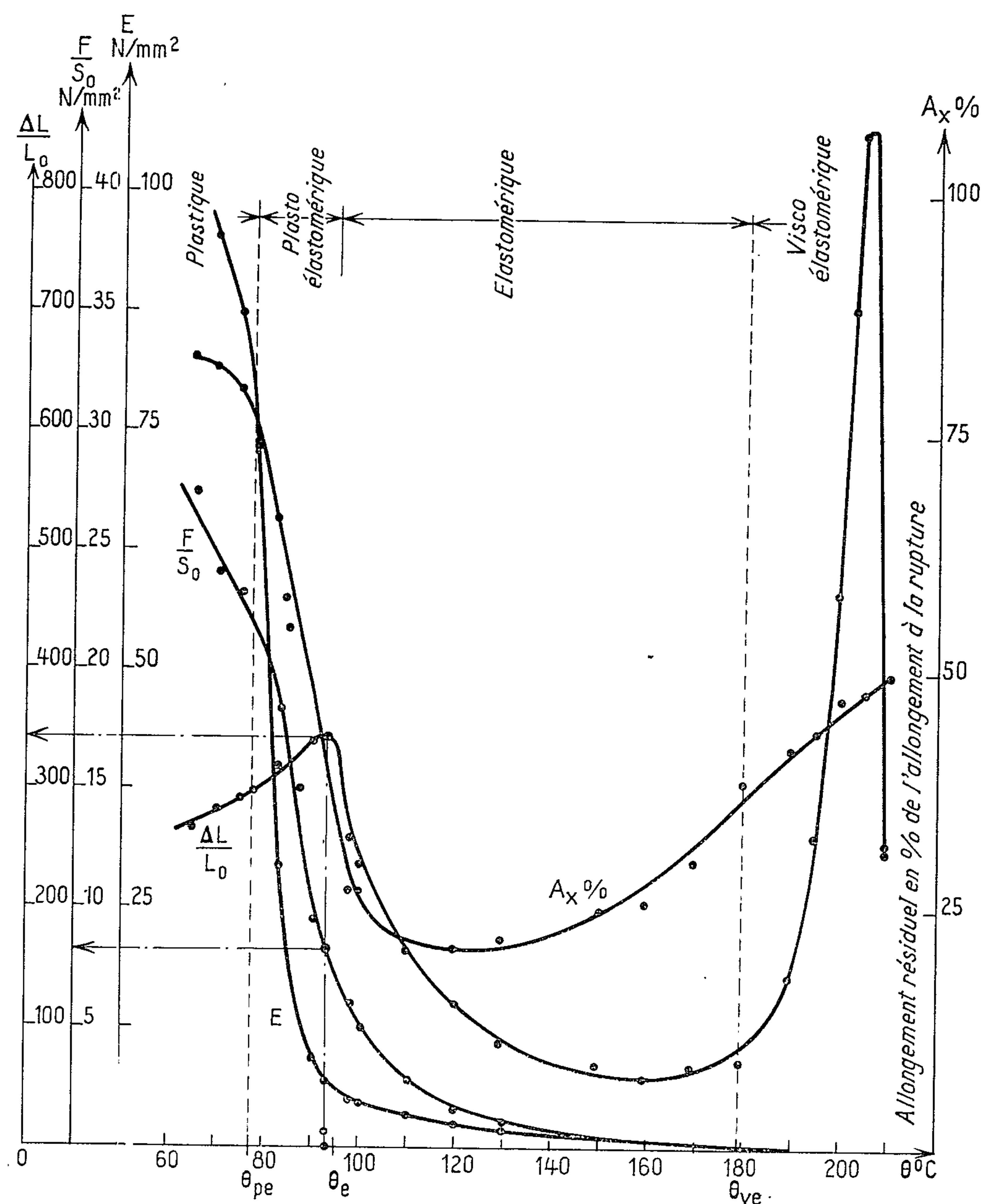


Fig. 2. — Essais de traction à chaud sur PCV non plastifié.

puisqu'à la température de 20°C les caractéristiques du PCV non étiré sont approximativement 55 N/mm² et 12 %.

Nous montrerons, dans une autre publication, la corrélation qui existe entre ces résultats et ceux qui découlent de l'utilisation d'une machine

réalisée pour la détermination de l'aptitude au formage de différentes plaques de polymères linéaires.

Si ces recherches ont commencé par la déformation unidirectionnelle en traction, c'est pour faciliter l'étude du formage, qui met en jeu des déformations multidirectionnelles.

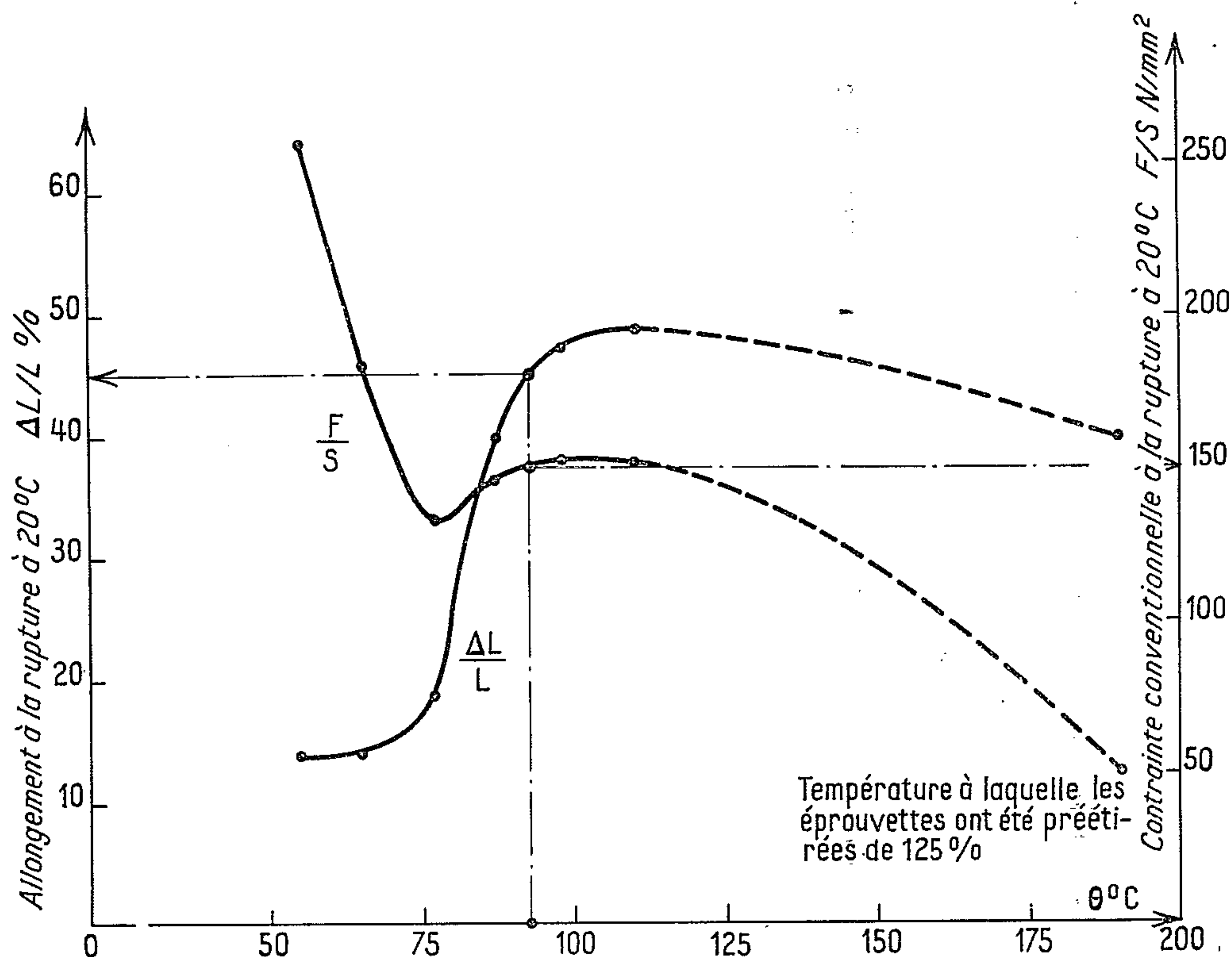


Fig. 3. — Essais de traction à 20°C sur des éprouvettes de PCV non plastifié, préétirées de 125 % à différentes températures et refroidies sous contrainte.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(¹) M. CHATAIN et P. DUBOIS, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1141.

(*Laboratoire des plastiques du Conservatoire national des Arts et Métiers, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude d'un microcalorimètre équipé avec des thermoéléments semi-conducteurs*. Note (*) de MM. **Édouard Calvet** et **Charles Guillaud**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons équipé nos microcalorimètres pour température ordinaire avec des thermoéléments semi-conducteurs de facteur de mérite élevé. La sensibilité de ces appareils s'est trouvée multipliée par un facteur voisin de six, tout en gardant une excellente fidélité jusqu'à une température d'environ 130°C. Nous poursuivons les recherches avec d'autres thermoéléments semi-conducteurs qui nous permettront d'améliorer la fidélité dans un domaine de température plus élevée.

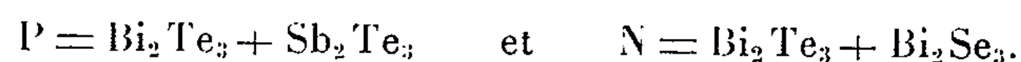
On sait que le facteur de mérite f_A d'un conducteur A formant un thermoélément avec un autre conducteur de référence, s'exprime par la formule $f_A = \alpha^2/\rho\lambda$ dans lequel α est le pouvoir thermoélectrique du conducteur A; ρ la résistivité électrique; λ sa conductivité thermique.

C'est dans les semi-conducteurs et dans les conducteurs semi-métalliques, qu'on peut trouver les facteurs de mérite les plus élevés.

L'association des recherches de l'un d'entre nous dans l'étude de thermocouples à grand facteur de mérite avec celles de l'autre dans la construction et l'emploi de microcalorimètres à haute sensibilité et fidélité a permis d'augmenter considérablement la sensibilité des appareils microcalorimétriques et par conséquent d'en étendre le champ des possibilités de mesure.

Semi-conducteurs utilisés. — Dans une première étape nous avons utilisé des semi-conducteurs relativement faciles à souder, mais dont la limite d'emploi est d'environ 130°C. Nous décrirons ultérieurement d'autres semi-conducteurs à limite d'emploi en température beaucoup plus élevée.

Il s'agit donc d'abord d'un conducteur P en tellurure de bismuth allié au tellurure d'antimoine et d'un conducteur N en tellurure de bismuth allié au séléniure de bismuth ce qui peut se traduire par



$$P = Bi_2Te_3 + Sb_2Te_3 \quad \text{et} \quad N = Bi_2Te_3 + Bi_2Se_3.$$

L'expérience a montré que les facteurs de mérite ainsi obtenus sont de l'ordre de

$$f_P = 1{,}94.10^{-3} \quad \text{et} \quad f_N = 1{,}81.10^{-3}.$$

Ces valeurs sont nettement supérieures à celles obtenues jusqu'ici avec les thermocouples classiques; par exemple avec le couple chromel-constantan pour lequel le facteur de mérite est $1{,}0.10^{-4}$.

Les barreaux carrés, de 2 mm de côté, P et N semi-conducteurs, sont associés par soudure au moyen de petites barrettes de cuivre Cu. Celles-ci sont collées à l'araldite (qui sert en même temps d'isolant électrique) à deux tiges d'aluminium Al rectangulaires, comme l'indique la figure 1. L'ensemble constitue une plaquette rigide contenant par exemple 13 couples. Ces plaquettes sont logées dans des rainures verticales pratiquées

dans la douille constituant l'enceinte interne, et dans les parois de l'enceinte externe, comme l'indique la figure 2, formant ainsi un élément microcalorimétrique. Les éléments microcalorimétriques sont montés en différentiel suivant la disposition habituelle schématisée par la figure 3.

Le nombre de barreaux thermocouples semi-conducteurs a été calculé pour réaliser la sensibilité optimale (1).

La disposition en étoile représentée par la figure 2 permet d'obtenir un excellent contact thermique avec les deux enceintes, tout en permettant la dilatation des thermoéléments dans leurs logements.

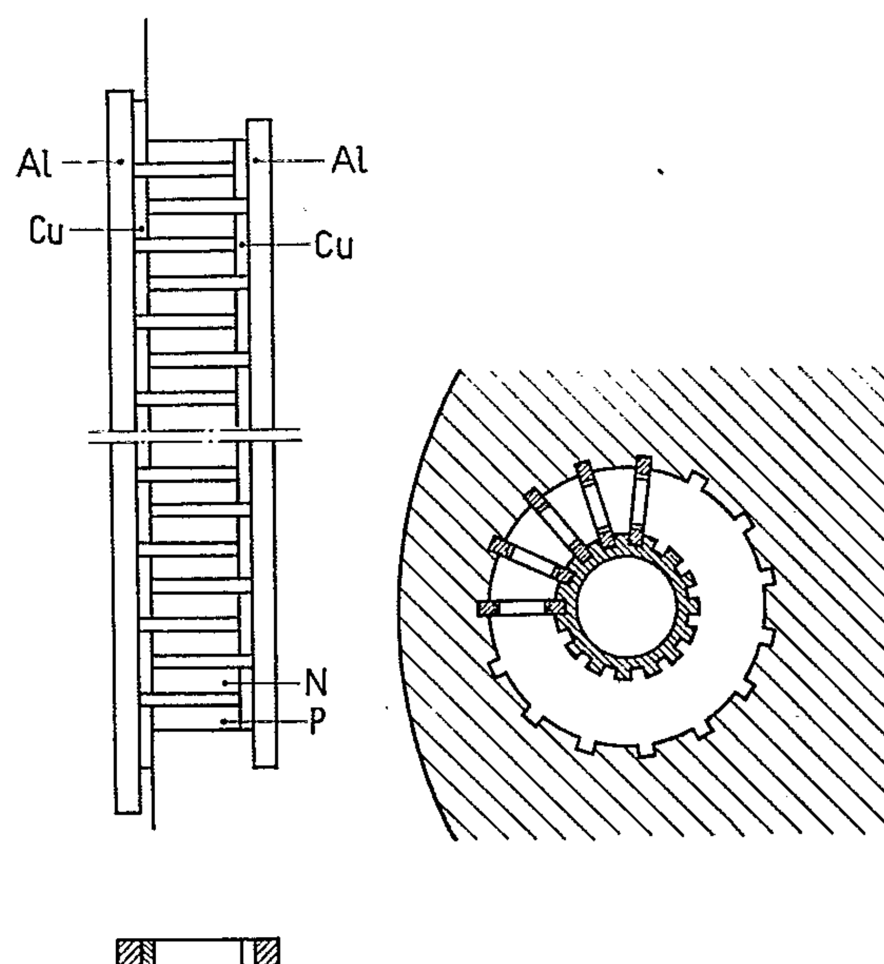


Fig. 1. Fig. 2.

On sait que ces contacts thermiques conditionnent la fidélité de l'appareil. Grâce à une telle disposition cette fidélité s'est révélée excellente. A titre d'exemple nous signalons qu'avec des cellules laboratoires ou témoins de 17,5 mm de diamètre et 80 mm de hauteur, nous avons dû employer 15 galettes contenant chacune 13 paires de thermoéléments soit 195 thermocouples, pour avoir la sensibilité optimale.

La disposition précédente permet le changement très aisé d'une galette devenue défectueuse, et assure une parfaite symétrie. Nous avons comme d'habitude groupé les thermoéléments en deux piles thermoélectriques, l'une destinée à l'effet Peltier (effet compensateur) et l'autre à la détection de la différence de température entre les deux enceintes.

Les soudures avec les fils de jonction entre les galettes, comme les soudures des barreaux semi-conducteurs aux barrettes de cuivre qui les relient entre eux sont délicates à exécuter. Il est nécessaire de déposer par électrolyse sur la partie à souder un dépôt de nickel qui ne diffusera

pas dans le semi-conducteur par élévation de température, et de souder le dépôt de nickel au cuivre avec un alliage à bas point de fusion qui ne perturbera pas la structure du barreau au moment de la soudure.

C'est précisément ces difficultés de soudure qui nous ont gênés dans l'emploi de semi-conducteurs gardant leur stabilité à température plus élevée tels que les semi-conducteurs au tellurure de plomb.

Nous pensons bientôt pouvoir résoudre ces difficultés et élever la limite en température.

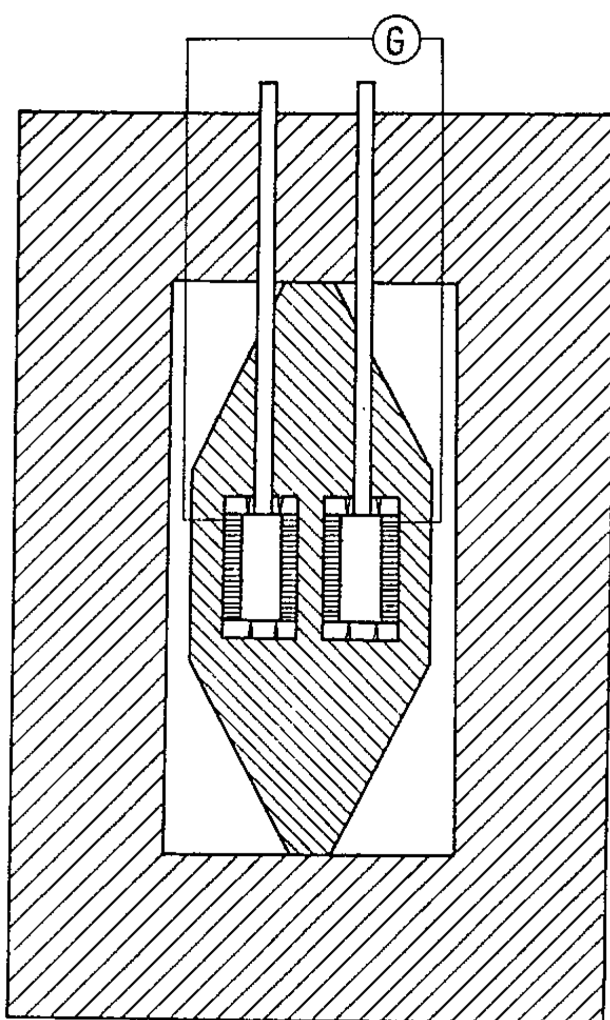


Fig. 3.

Exemple de mesure. — Une aiguille de radium de 1,11 mCi, produisant une puissance de $1,524.10^{-4}$ W est introduite dans la cellule laboratoire. Elle sert à étalonner en déviation le microcalorimètre à différentes températures. On a mesuré en millivolts la force électromotrice de la pile détectrice en fonction de la puissance en watts produite dans la cellule. Le tableau ci-après indique le résultat de ces étalonnages.

Cette sensibilité peut être un peu améliorée par un calcul du nombre optimal de couples d'après les données expérimentales de l'appareil que nous venons de réaliser.

La sensibilité optimale que nous obtenons avec les couples classiques chromel constantan est de 54,2 mV/W, la pile détectrice étant formée de 496 couples et sa résistance étant de 45 Ω.

La force électromotrice produite est donc 3,4 fois moindre dans ce dernier cas.

Etalonnage d'un microcalorimètre à thermocouples semi-conducteurs (130 *couples*).

Température (°C).	Résistance de la pile thermoélectrique détectrice (Ω).	Sensibilité (mV/W).
25	18,12	181
40	19,22	181
60	21,25	183
80	23,07	183
100	24,62	180

Avec un galvanomètre sensible, de résistance de 35 Ω, le rapport des intensités de courant passant dans le circuit galvanométrique serait à 25°C :

$$\frac{181}{18,1+35} : \frac{54,2}{45+35} = 5,7.$$

Constante de temps. — La constante de temps des microcalorimètres est d'autant plus grande que la capacité calorifique de l'enceinte interne est plus élevée (ce qui dépend de son contenu) et que la fuite thermique est plus faible. Celle-ci est calculée pour obtenir la sensibilité optimale ce qui entraîne des sections importantes des barreaux semi-conducteurs (de l'ordre de 4 mm^2), donc des fuites thermiques élevées. La constante de temps, de l'ordre de 150 s, est un peu inférieure à celle que nous avons obtenue avec des thermocouples ordinaires.

Fidélité. — Nous employons ces nouveaux calorimètres à couples semi-conducteurs depuis environ un an. Leur fidélité jusqu'à 120°C s'est révélée aussi excellente que celle des appareils à thermocouples ordinaires.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) *Voir* notre Ouvrage *Microcalorimétrie*, Masson, Paris, 1956, p. 100.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse à Marseille, Bouches-du-Rhône* et *Laboratoire du Magnétisme à Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination de la quantité d'électricité nécessaire pour faire apparaître l'effet d'anode dans des solutions d'oxydes dans la cryolithe fondue à 1025°C.* Note (*) de MM. **Pierre Mergault** et **Romain Jacoud**, présentée par M. Paul Pascal.

La « quantité d'électricité nécessaire pour provoquer l'effet d'anode », définie dans des travaux antérieurs [(1) à (4)] est donnée ici pour des solutions de B_2O_3, SiO_2, ThO_2, La_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3, Nb_2O_5, Ta_2O_5, CeO_2, TiO_2, ZrO_2 dans la cryolithe fondue à 1025°C, pour un courant d'électrolyse de 10 A et pour diverses concentrations des bains en oxygène.

Nous appellerons t_n le « temps nécessaire pour provoquer l'effet d'anode » et Q_n la « quantité d'électricité nécessaire pour provoquer l'effet d'anode » (évaluée en ampères - minute, 1 A-mn = 60 Cb), grandeurs qui ont été définies antérieurement [(1), (2), (3)]. L'appareillage, le mode opératoire et les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment (4). Les mesures faites permettent de tracer des courbes donnant Q_n (ou t_n) en fonction de la concentration initiale du bain en oxygène, calculée en supposant que tout l'oxygène de l'oxyde dissous est disponible pour l'électrolyse ultérieure : les droites obtenues dans la plupart des cas sont rectifiées par la méthode des moindres carrés. Si l'on se reporte aux figures 1 et 2 ci-dessous, on remarque que les ordonnées à l'origine des différentes courbes ne sont pas rigoureusement les mêmes; ces différences sont dues à l'existence d'une erreur systématique dont les causes sont diverses : par exemple, l'hétérogénéité de la cryolithe utilisée (cryolithe naturelle du Groenland), difficulté du centrage de l'électrode centrale dans le creuset, etc.

Les différentes solutions cryolithiques d'oxydes que nous étudions ici se classent en plusieurs catégories. Les résultats concernant les solutions des catégories 1 et 2 sont reportés sur la figure 1 et ceux concernant les solutions de la catégorie 3 sont reportés sur la figure 2.

1. Les solutions cryolithiques d'oxyde de lanthane ou de thorine conduisent à des résultats identiques à ceux obtenus avec les solutions d'alumine : en particulier, le rendement faradique est le même.

2. Les solutions cryolithiques d'anhydride borique B_2O_3 ou de silice chimique donnent deux droites (*fig.* 1) qui correspondent à des rendements faradiques de 1,07 et 0,86 respectivement. L'acide borique se dissout dans la cryolithe sous forme de B_2O_3 et les points obtenus en tenant compte de cette remarque sont alignés sur la droite représentative des résultats obtenus avec B_2O_3. La cryoscopie de B_2O_3 montre que cet oxyde est ionisé dans la cryolithe et l'électrolyse d'une solution cryolithique de B_2O_3 donne du bore (5) : rien ne permet donc pour l'instant d'expliquer le comportement anormal des solutions de B_2O_3 du point de

vue de la détermination de Q_n (ou de t_n). Par contre, la cryoscopie de la silice ne permet pas de déceler l'ionisation de SiO_2 ([5]) et la tension de décomposition des solutions cryolithiques de SiO_2 est la même que celle des solutions d'alumine : on peut admettre dans ce cas que l'électrolyse d'une solution de silice donne de l'aluminium à la cathode ([6]) et des fluorures de graphite à l'anode; SiO_2 agissant alors comme un dépolarisant

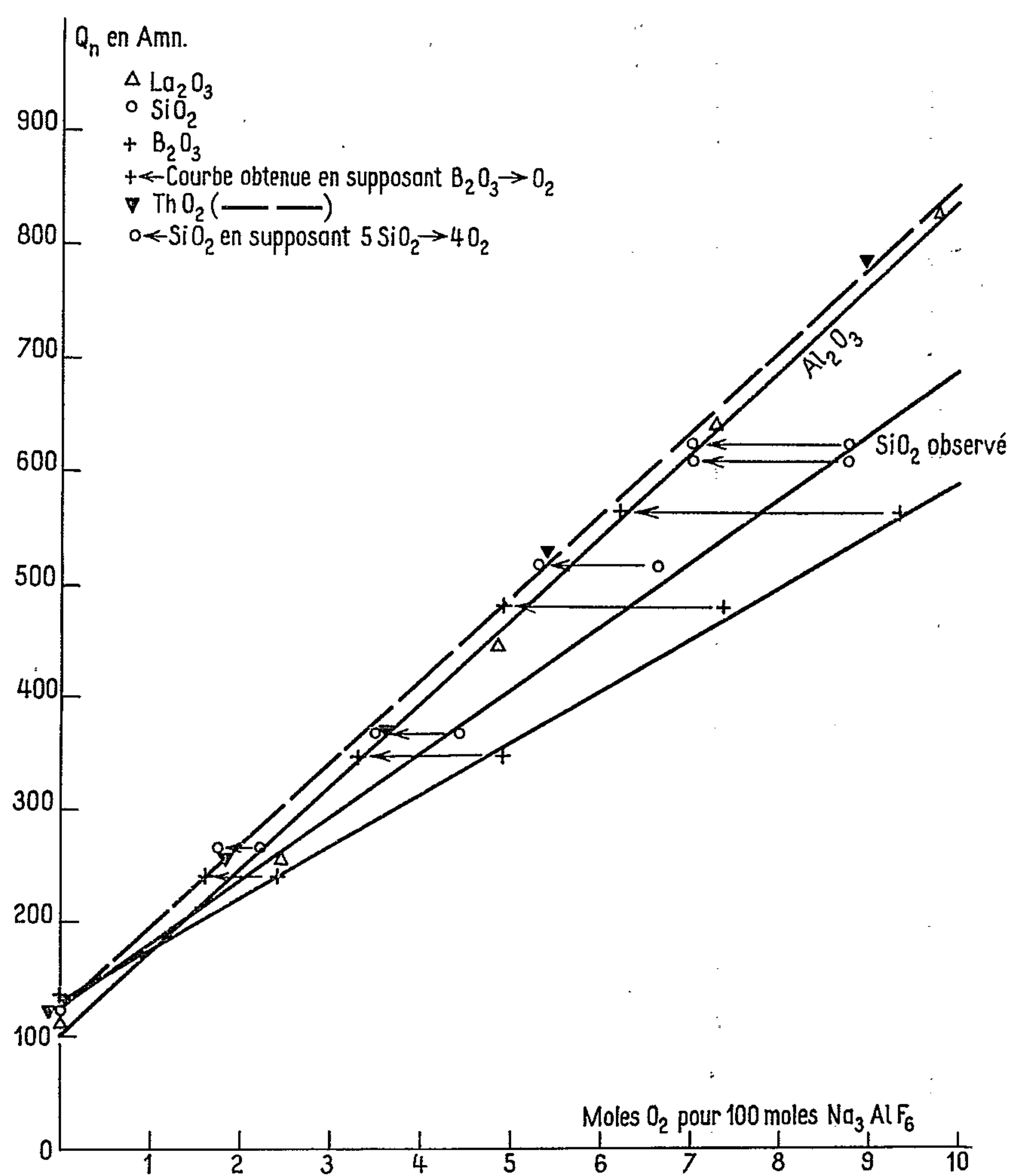


Fig. 1.

anodique conduirait à la formation d'ions fluosilicates par exemple et du mélange gaz carbonique-oxyde de carbone habituel. L'action dépolarisante de SiO_2 cesserait ensuite, ou deviendrait insuffisante pour empêcher la formation de la couche d'effet d'anode, dès que la concentration en SiO_2 au voisinage de l'anode descendrait au-dessous d'une certaine valeur. On peut aussi imaginer un processus analogue pour expliquer le comportement anormal de l'anhydride borique. En effet, on peut rectifier les courbes correspondant à B_2O_3 et SiO_2 pour les amener à coïncider avec

celle de l'alumine : on parvient à ce résultat en supposant que la dissociation de B_2O_3 conduit à O_2 au lieu de $3/2\ O_2$ et que la dissociation de SiO_2 conduit à $4/5\ O_2$ au lieu de O_2 (*fig.* 1).

3. Les oxydes de cérium, de titane (rutile) ou zirconium en solution dans la cryolithe fondue donnent des courbes et non des droites. Les solutions d'oxyde de titane ont une tension de décomposition inférieure à

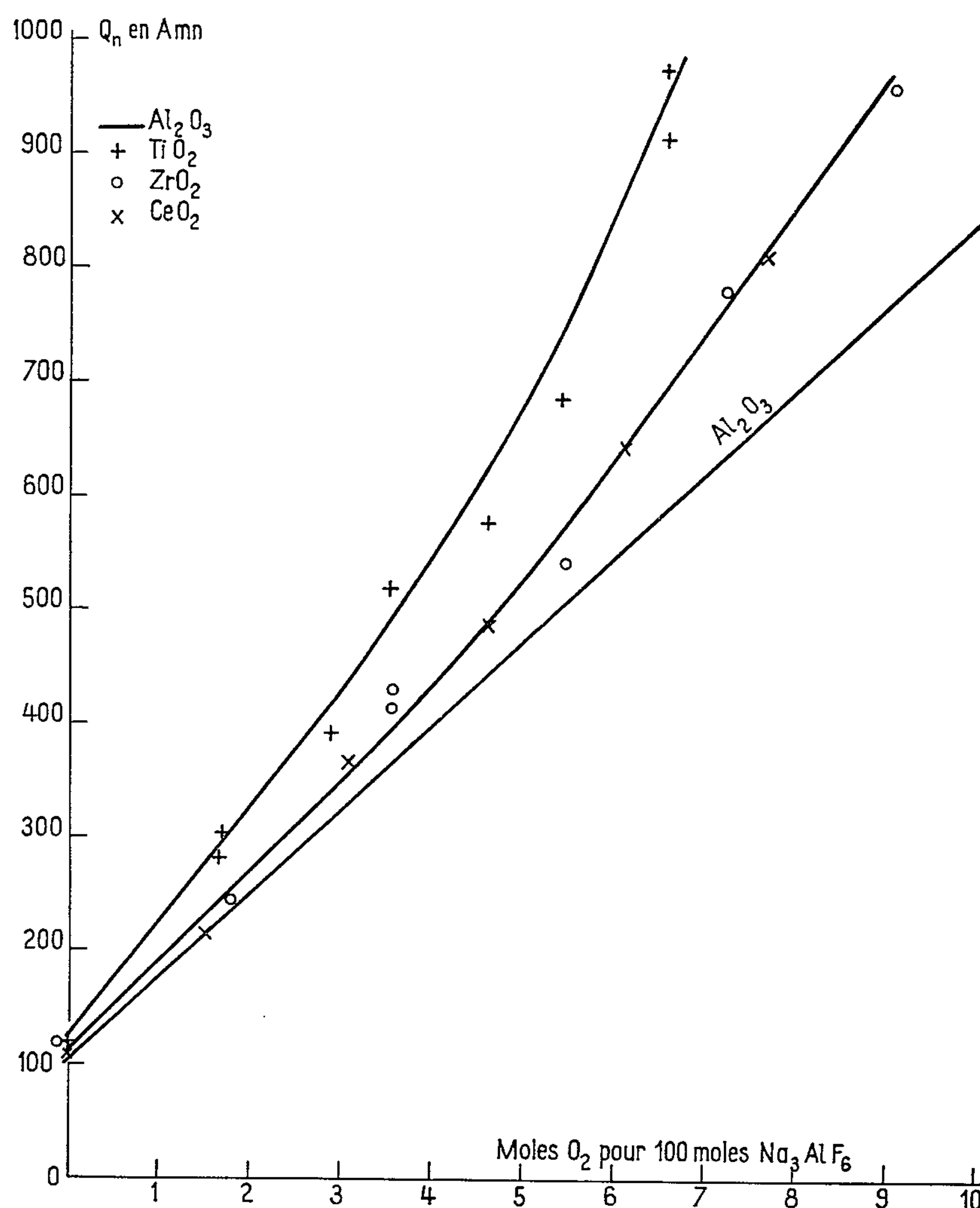


Fig. 2.

celle des solutions d'alumine et conduisent à des états réduits intermédiaires [6] pouvant repasser en solution, ce qui expliquerait les rendements faradiques plus faibles en même temps d'ailleurs que la dispersion un peu plus importante des points trouvés. On peut encore envisager une explication analogue pour les solutions de CeO_2. Pour la zircone par contre, la cryoscopie a montré qu'elle est ionisée et la tension de décomposition

d'une solution de zircone est la même que celle d'une solution d'alumine : on peut alors envisager un rôle dépolarisant de ZrO_2 ou de l'ion Zr^{4+} à l'anode.

4. Les solutions cryolithiques d'oxydes de fer Fe_2O_3, de chrome Cr_2O_3, de niobium Nb_2O_5 et de vanadium V_2O_5 ne donnent pas de résultats reproductibles : ces résultats n'ont donc pas été représentés. Pour Cr_2O_3, l'impossibilité de procéder à des mesures est certainement due à la très faible et difficile solubilité de cet oxyde dans la cryolithe fondue ([7]). Pour Fe_2O_3, il y a concurrence entre l'électrolyse d'une part et la réduction chimique de cet oxyde par le graphite d'autre part ([6]). Enfin, pour Nb_2O_5 et V_2O_5, l'explication serait la même que pour l'oxyde de titane, mais avec ici une dispersion beaucoup plus grande des résultats.

Il convient de remarquer que la méthode d'étude du comportement électrochimique des solutions cryolithiques d'oxydes par la détermination de Q_n (ou de t_n) trouve ici une limitation importante puisqu'elle ne donne pas, pour les conditions expérimentales que nous nous sommes fixées toutefois, de résultats reproductibles pour quatre oxydes au moins.

(*) Séance du 9 décembre 1964.

([1]) P. MERGAULT et A. AHMADI, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 849.
([2]) P. MERGAULT et A. AHMADI, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 483.
([3]) A. AHMADI, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1962.
([4]) P. MERGAULT et R. JACOUD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2379.
([5]) M. ROLIN, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1951.
([6]) P. MERGAULT, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1955.
([7]) P. MERGAULT, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 485.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement à la Sorbonne,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DES SURFACES. — *Autoadsorption et croissance des surfaces diffuses*. Note (*) de MM. **Raymond Kern** et **Boyan Mutaftschiev**, présentée par M. Jean Wyart.

Les isothermes de l'autoadsorption d'une surface cristalline, valables jusqu'aux grandes sursaturations ont été déduites. Elles sont mises en relation avec les conditions sous lesquelles la croissance de la surface par couches est remplacée par une croissance de « surfaces diffuses ».

Les considérations théoriques de la rugosité de surface des cristaux aux températures différentes du zéro absolu, commencées par Frenkel (1), ont été approfondies et mises en rapport avec la croissance des faces cristallines par Burton et Cabrera (2). Il en résultait que la rugosité des faces dites compactes est négligeable pour le système cristal-vapeur aux températures suffisamment éloignées du point de fusion. L'intérêt a été concentré alors sur la rugosité des gradins et des couches de croissance. Des travaux plus récents (3) ont démontré cependant l'importance de la « surface diffuse » dans les phénomènes de croissance du bain fondu. Une pareille surface peut croître dans certaines conditions sans formation de couches de croissance (germes bidimensionnels, spirales). Des essais théoriques, plus (4) ou moins (5) liés à la conception de la rugosité, expriment d'une manière différente les conditions sous lesquelles la croissance par couches est remplacée par une croissance des « surfaces diffuses ».

Il est remarquable, que dans toutes les considérations théoriques [(1), (2), (6), (7)] la rugosité de surface est mise en rapport seulement avec la température de la phase ambiante, et non avec son degré de sursaturation. Le résultat général obtenu pour un milieu saturé est que le nombre des atomes propres adsorbés (adatomes) est égal au nombre des trous. La seule allusion purement qualitative de l'importance de la sursaturation pour la distribution des adatomes et des trous sur la surface, a été faite par Jackson (8).

Dans un article récent (9) l'un de nous a pu démontrer, à l'aide de considérations sur les isothermes de Langmuir des adatomes et des trous, que le nombre des adatomes sur une surface devient plus important que le nombre de trous, lorsqu'il y a une sursaturation. L'influence de la rugosité sur l'énergie de surface a pu ainsi être explicitée par rapport à la sursaturation.

Les isothermes de Langmuir ont dans le cas de l'autoadsorption une validité très limitée. En (9) elles ont été utilisées pratiquement seulement dans le domaine linéaire, pour des degrés de recouvrement négligeables par rapport à l'unité. Dans la présente Note nous allons déduire des isothermes de l'autoadsorption qui peuvent être valables jusqu'aux degrés de recouvrement très élevés. La méthode utilisée sera analogue à celle de Mullins (6), étendue cependant pour des conditions en dehors de la saturation.

Nous allons considérer l'équilibre d'une surface idéale (qui ne contient pas de gradins de croissance) avec son milieu ambiant (pour simplifier on le considère comme une phase vapeur). Soit N_s le nombre de sites sur la surface, N_m le nombre de molécules (atomes) dans la phase vapeur, μ_s et μ_m respectivement les potentiels chimiques par molécule d'une surface infinie et de la vapeur. Si la surface considérée est suffisamment grande

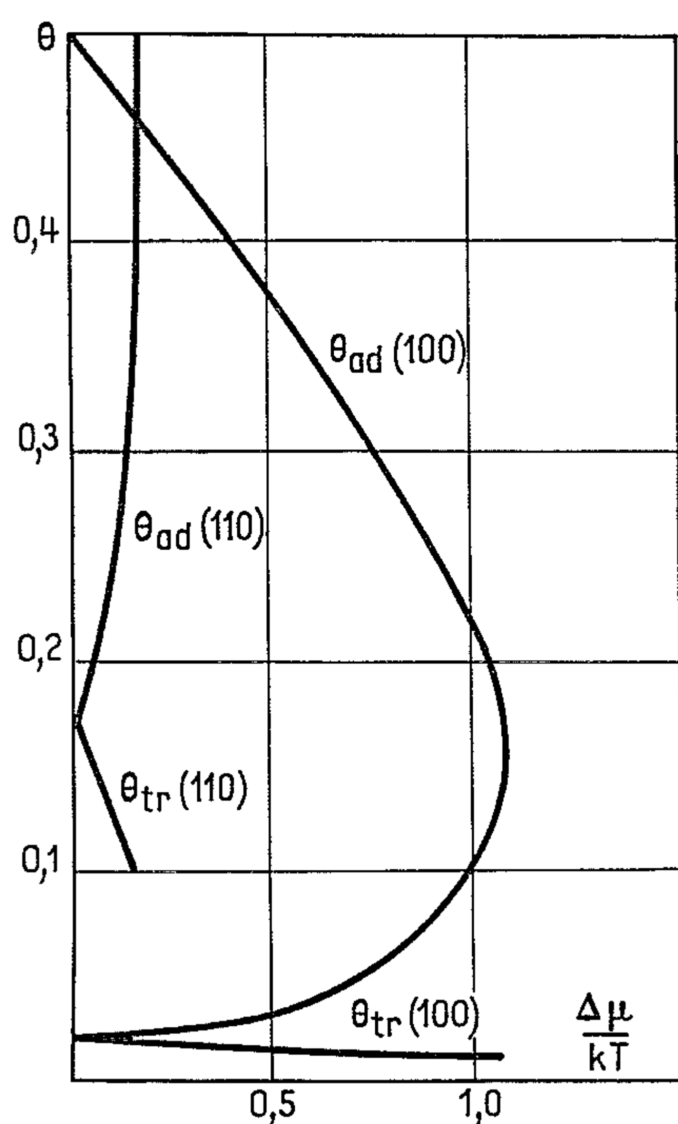


Fig. 1.

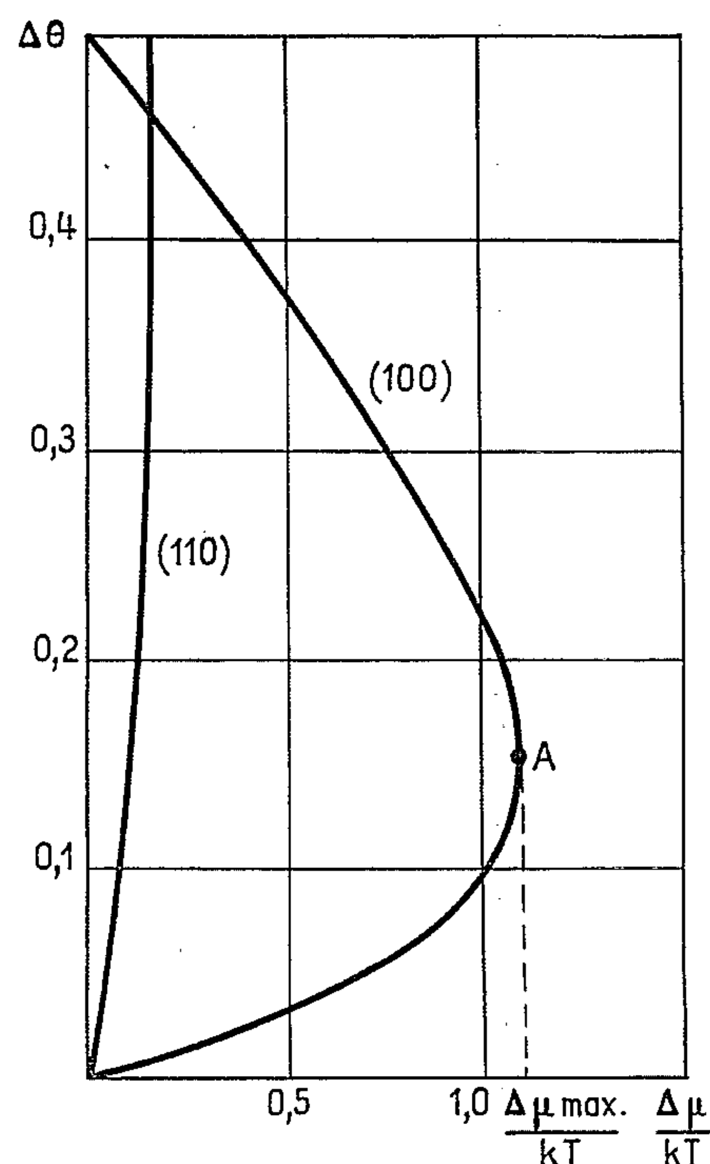


Fig. 2.

et ne contient pas au départ, d'adatomes et de trous, l'énergie libre du système est

(1) $$F_1 = N_s \mu_s + N_m \mu_m.$$

Le processus de formation des adatomes et des trous étant spontané, la surface devient rugeuse. Dans le cas général, le nombre des adatomes N_+ et des trous N_- n'est pas égal; le nombre des atomes (molécules) dans la surface deviendra alors $N_s + N_+ - N_-$ et l'énergie libre du système sera

(2) $$F_2 = (N_s + N_+ - N_-)\,\mu_s + \Delta F_s + (N_m - N_+ + N_-)\,\mu_m.$$

Le changement de l'énergie libre est alors

(3) $$\Delta F = F_2 - F_1 = \Delta F_s - (N_+ - N_-)\,\Delta\mu.$$

Ici $\Delta\mu = \mu_m - \mu_s$ est une mesure de la sursaturation. La grandeur

(4) $$\Delta F_s = \Delta U - T\Delta S$$

représente la variation de l'énergie libre, due à la présence d'adatomes et de trous. L'augmentation de l'énergie interne ΔU est égale à l'énergie de toutes les liaisons libres des adatomes et des trous. Si un adatome possède au maximum ν voisins dans le plan parallèle à la surface, son énergie d'interaction latérale maximale est $\nu\varphi$. Le degré de recouvrement étant N_+/N_s, le nombre des voisins qui manquent à cet adatome est égal à $1-(N_+/N_s)$, et l'énergie totale des liaisons libres de tous les adatomes sera $\nu\varphi N_+(1-N_+/N_s)/2$. De même façon, l'énergie totale des liaisons libres des trous est égale à $\nu\varphi N_-[1-(N_-/N_s)]/2$. On a

$$(5)\qquad \Delta U = \frac{\nu\varphi}{2}\left[N_+\left(1-\frac{N_+}{N_s}\right)+N_-\left(1-\frac{N_-}{N_s}\right)\right].$$

L'augmentation de l'entropie ΔS en (4) est égale à

$$(6)\qquad \Delta S = k\ln W = k\ln\frac{N_s!}{N_+!\,N_-!\,(N_s-N_+-N_-)!}$$

où la probabilité thermodynamique W est simplement égale au nombre des distributions des adatomes et des trous sur la surface. L'introduction de ΔU et ΔS dans ([4]) et de ([4]) dans ([3]) a pour résultat

$$(7)\qquad \Delta F = \frac{\nu\varphi}{2}\left[N_+\left(1-\frac{N_+}{N_s}\right)+N_-\left(1-\frac{N_-}{N_s}\right)\right] + kT\,[N_+\ln N_+ + N_-\ln N_- + (N_s-N_+-N_-)\ln(N_s-N_+-N_-) - N_s\ln N_s] - (N_+-N_-)\,\Delta\mu.$$

Les isothermes des adatomes et des trous peuvent être obtenues par les conditions de minimum de l'énergie libre et en introduisant les degrés de recouvrement $\theta_{ad}=N_+/N_s$, $\theta_{tr}=N_-/N_s$, on aboutit aux équations

$$(8)\qquad \frac{\theta_{ad}}{1-\theta_{ad}-\theta_{tr}} = \exp\left[-\frac{\nu\varphi}{2kT}(1-2\theta_{ad})\right]\exp\left(\frac{\Delta\mu}{kT}\right)$$

$$(9)\qquad \frac{\theta_{tr}}{1-\theta_{ad}-\theta_{tr}} = \exp\left[-\frac{\nu\varphi}{2kT}(1-2\theta_{tr})\right]\exp\left(-\frac{\Delta\mu}{kT}\right)\quad (^{**}).$$

A la saturation ($\Delta\mu=0$), $\theta_{ad}=\theta_{tr}=\theta$ et les équations ([8]) et ([9]) se transforment en une seule :

$$\frac{\theta}{1-2\theta} = \exp\left[-\frac{\nu\varphi}{2kT}(1-2\theta)\right]$$

qui pour la face (100) du cristal de Kossel ($\nu=4$) est identique à la relation de la rugosité de surface donnée par Mullins ([6]). D'autre part, pour des degrés de recouvrement faibles ($\theta_{ad}\ll 1$, $\theta_{tr}\ll 1$), ([8]) et ([9]) sont équivalents aux équations ([12]) dans la Note de Mutaftschiev ([9]).

A sursaturation ($\Delta\mu>0$), le degré de recouvrement des adatomes θ_{ad} devient d'après (8) et (9) plus grand que celui des trous. La figure 1

représente les courbes $\theta_{ad}(\Delta\mu)$ et $\theta_{tr}(\Delta\mu)$ pour les faces (100) et (110) d'un cristal de Kossel avec interaction entre premiers voisins et $\varphi/kT = 2$, cette valeur étant raisonnable pour le bain fondu. On voit, que les courbes $\theta_{tr}(\Delta\mu)$ décroissent d'une manière continue. La pente des courbes $\theta_{ad}(\Delta\mu)$ a cependant d'abord des valeurs positives, passe par l'infini et devient enfin négative. La figure 2 nous permet d'interpréter les isothermes (8) et (9) du point de vue croissance de la surface. Ici sur l'ordonnée est rapportée la différence $\Delta\theta = \theta_{ad} - \theta_{tr}$, qui représente l'excès de molécules par site de la surface. Les valeurs des courbes au-dessous du point A correspondent aux états métastables. Effectivement, une augmentation virtuelle de $\Delta\theta$ dans ce domaine provoque une augmentation du potentiel chimique dans la couche d'autoadsorption et par conséquence un processus de désorption, qui tend à rétablir l'équilibre. Pour les valeurs au-dessus du point A, l'augmentation virtuelle de $\Delta\theta$ a pour résultat un abaissement du potentiel chimique dans la couche superficielle et le processus de remplissage de la couche jusqu'au $\Delta\theta = 1$ se poursuit spontanément. Ainsi la valeur de la sursaturation $\Delta\mu_{max}$ qui correspond au point A représente une limite, caractéristique pour chaque face, au-dessus de laquelle la face peut croître sans aucune barrière énergétique. Ainsi $\Delta\mu_{max}$ est identique à la « maximal driving force », qui caractérise la croissance diffuse selon Cahn (5), en lui donnant en plus une signification physique. Dans un mémoire ultérieur sera examiné le rapport entre les courbes de la figure 2 et les barrières énergétiques pour la croissance par couches aux sursaturations inférieures à $\Delta\mu_{max}$.

Il faut signaler que ces considérations ne sont pas applicables lorsque dans une face cristalline les sites de la surface, les positions « ad » et « trou » sont énergétiquement identiques et de ce fait indiscernables. C'est le cas de la face (111) dans le modèle considéré.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) J. I. Frenkel, *J. Phys. U. S. S. R.*, 9, 1945, p. 392.
(2) W. K. Burton et N. Cabrera, *Disc. Faraday Soc.*, 5, 1949, p. 33.
(3) J. W. Cahn, W. B. Hillig et G. W. Sears, General Electric Report, n° 64-RL-3661 M, mai 1964.
(4) K. A. Jackson, *Growth and Perfection of Crystals*, John Wiley, New-York, 1958, p. 319.
(5) J. W. Cahn, *Acta Metallurgica*, 8, 1960, p. 554.
(6) W. W. Mullins, *Acta Metallurgica*, 7, 1959, p. 746.
(7) I. N. Stranski, W. Gans et H. Rau, *Ber. Bunsenges*, 67, 1963, p. 965.
(8) K. A. Jackson, *Acta Metallurgica*, 7, 1959, p. 747.
(9) B. Mutaftschiev, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 572.
(10) A. N. Frumkin, *Z. Phys. Chem.*, 116, 1925, p. 466.
(11) R. Fowler et E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge, 1960, p. 431.

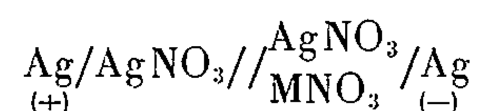
(**) On notera la similitude de (8) et (9) avec les isothermes de Frumkin (10) et Fowler (11) pour l'adsorption étrangère.

(Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, 94, avenue de Lattre-de-Tassigny, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude d'une électrode de thallium solide en milieu nitrate fondu.* Note (*) de M. **Michel Bakès** et Mme **Josette Dupuy**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans la perspective d'études analogiques entre le nitrate d'argent et le nitrate de thallium dans différents systèmes étudiés, soit par des mesures de force électromotrice en piles de concentration, soit par des mesures de pouvoir thermoélectrique, nous avons étudié une électrode de thallium solide.

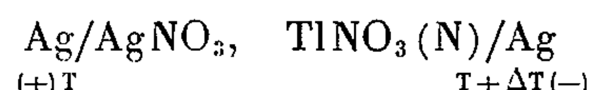
Nous avons précédemment étudié [1] le comportement du nitrate d'argent dans différents nitrates alcalins et alcalino-terreux et dans leurs mélanges en constituant des chaînes électrochimiques du type



$$\underset{(+)}{Ag}/AgNO_3//\frac{AgNO_3}{MNO_3}/\underset{(-)}{Ag}$$

La détermination du facteur d'activité à partir des relations classiques nous a permis de conclure à un comportement de solutions régulières au sens d'Hildebrandt dans un certain domaine de concentration.

Nous avons de même étudié [2] son comportement dans les thermopiles



$$\underset{(+)T}{Ag/AgNO_3}, \quad \underset{T+\Delta T(-)}{TlNO_3(N)/Ag}$$

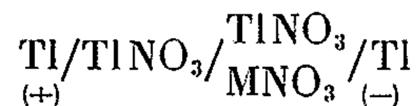
L'invariance par rapport à la température du pouvoir thermoélectrique du nitrate d'argent pur et les anomalies de comportement lorsque la fraction molaire du nitrate de thallium est voisine de 1, nous avaient amené à la conclusion que la fusion ne constitue pas une discontinuité pour les propriétés thermoélectriques et que les processus d'échanges aux interfaces donnent une contribution non négligeable à la valeur du pouvoir thermoélectrique.

Des mesures analogues sur le nitrate de thallium dont le comportement et la structure à l'état solide sont différents devraient donner des résultats comparatifs intéressants. Pour cela nous avons été amenés à constituer une électrode de thallium solide.

Le thallium a été utilisé souvent en tant qu'électrode à l'état fondu [3] mais pas, à notre connaissance, à l'état solide. Pour être utilisé comme électrode solide le métal présente deux inconvénients majeurs : son oxydation rapide à l'air libre et sa dureté très faible. Ces deux difficultés ont été résolues en coulant sous vide dans une cellule spécialement conçue (*fig.* 1) un bloc de métal de thallium de grande pureté (99,999 %) à 500°C. Une faible quantité d'oxyde de thallium se forme inévitablement, mais reste en surface. Les capillaires ainsi obtenus ne présentent pas de

rupture de colonne si l'on opère un refroidissement très lent : 50°C/h. La jonction à l'appareil de mesure est réalisée par l'intermédiaire de fil de cuivre.

Nous avons étudié le comportement de cette électrode du point de vue de sa stabilité et de sa reproductibilité en constituant la chaîne électrochimique habituelle :



$$\underset{(+)}{Tl}/TlNO_3/\frac{TlNO_3}{MNO_3}/\underset{(-)}{Tl}$$

M désignant dans ce cas Na^+.

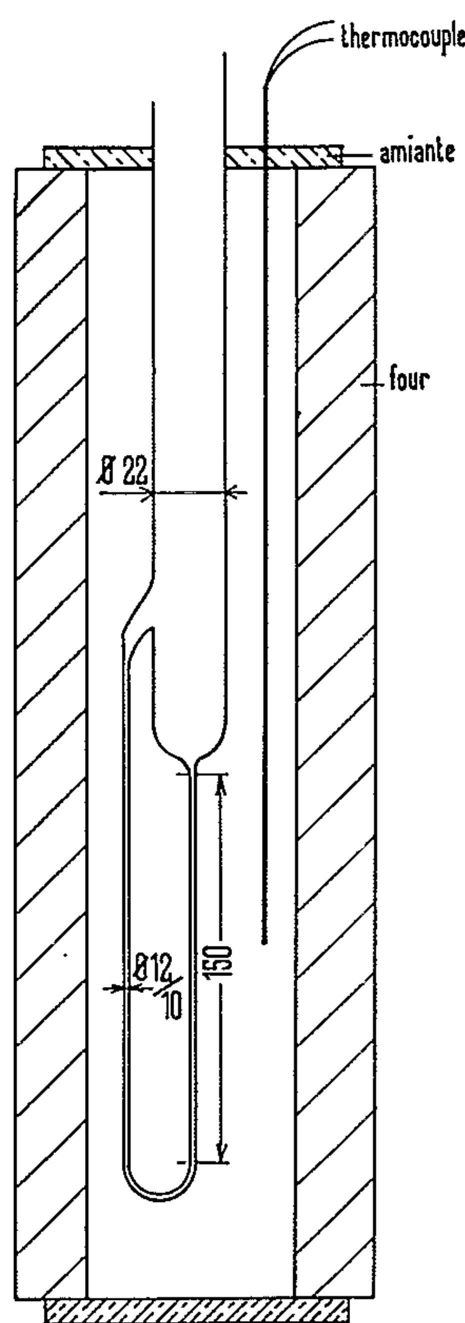
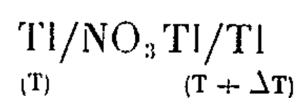


Fig. 1.

Pour une température d'utilisation inférieure à 260°C, la force électromotrice mesurée est parfaitement stable et reproductible avec une précision inférieure à 1 %. Pour des températures supérieures à 260°C, après quelques heures dans le bain, l'électrode jusque-là stable, se détériore soit par mise en solution du métal dans le nitrate, soit que le métal à une température voisine du point de fusion adhère moins bien au pyrex. Dans ce cas nous retrouvons dans le bain des particules noires qui semblent être du thallium provenant de l'électrode.

Ses conditions expérimentales d'utilisation ont de même été étudiées dans la mesure du pouvoir thermoélectrique du nitrate de thallium.

Nous avons ainsi réalisé la thermopile :



$$\underset{(T)}{Tl}/NO_3Tl/\underset{(T+\Delta T)}{Tl}$$

Le montage est identique à celui réalisé dans la mesure du pouvoir thermoélectrique du NO_3Ag (4). Les mesures sont stables et reproductibles à condition de maintenir les jonctions Cu-Tl dans des zones homogènes de température.

Le degré de pureté du bain et particulièrement la présence de traces d'eau altèrent pratiquement peu la valeur de la pente de la droite $\Delta\varphi = f(\Delta T)$, c'est-à-dire le pouvoir thermoélectrique, mais altèrent l'ordonnée à l'origine

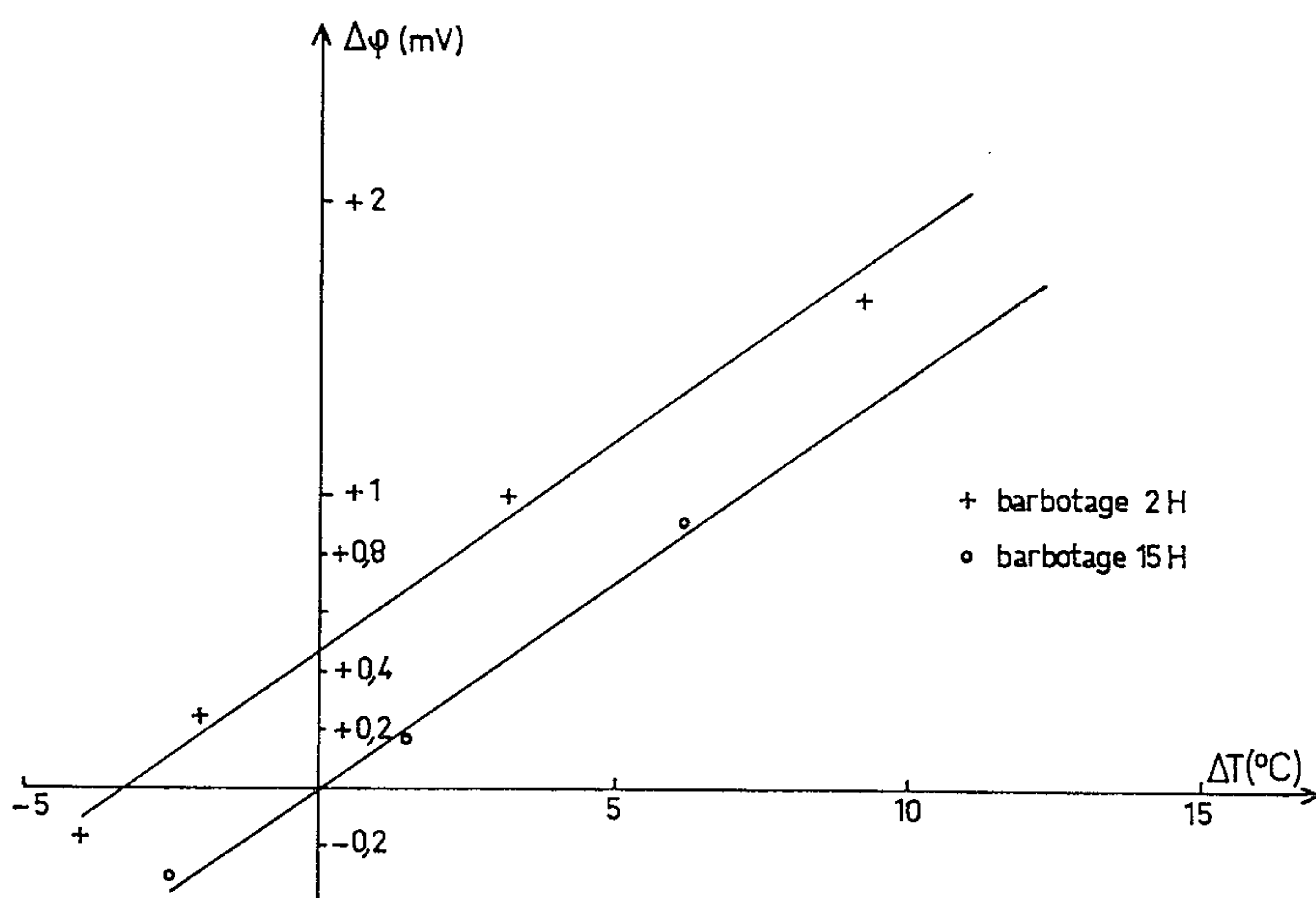


Fig. 2.

de cette droite. La force électromotrice résiduelle paraît due, dans ce cas particulier, non à une dissymétrie des électrodes, mais à la composition de l'électrolyte.

Le pouvoir thermoélectrique θ est de l'ordre de 133 $\mu V/O^oC$ à 211°C ± 1/5°C (*fig.* 2).

Toutefois l'utilisation de cette électrode est limitée dans les mesures de pouvoir thermoélectrique, à la fois par la température et le temps : un gradient de température entraîne au bout de 3 h une décroissance rapide de la force électromotrice mesurée et son changement de polarité.

Ces résultats nous permettent d'envisager l'étude systématique des systèmes électrochimiques dans lesquels entrent comme éléments de base NO_3Ag et NO_3Tl pour lesquels les interactions non coulombiennes sont différentes (5).

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) M. Bakès, J. Guion et J.-P. Brenet, *C. I. T. C. E.*, 1964.
(2) J. Dupuy et J. P. Brenet, *C. I. T. C. E.*, Londres, 1964.
(3) Flengas, *Canad. J. Chem.*, 36, 1958, p. 1103.
(4) J. Dupuy, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 158.
(5) O. J. Kleppa, *J. Chem. Phys.*, 36, n° 2, p. 544.

(Laboratoire d'Électrochimie et Chimie physique du Corps solide, Faculté des Sciences, 2, rue Gœthe, Strasbourg, Bas-Rhin.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des températures des recuits intermédiaire et final sur la zone de transition ductile-fragile de l'uranium α.* Note (*) de MM. **Jean Morin** et **François Jean-Louis**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié par des essais de traction l'influence des traitements thermiques subis par des échantillons, recuits en phase α, sur le comportement plastique de l'uranium polycristallin. Nous constatons que la température de recuit intermédiaire, tout en permettant la recristallisation complète du métal, doit être aussi basse que possible pour donner à celui-ci une grande ductilité.

Des études précédentes sur l'uranium α [(1), (2)] ont montré l'existence d'une transition ductile-fragile étalée sur une certaine zone de températures, qui se déplace vers les basses températures d'autant plus que le grain est plus fin. Pour une grosseur de grain de 15 μ, elle se situe autour de 20°C (3). Le but de cette Note a été de montrer l'influence des traitements thermiques antérieurement subis par le métal sur ses propriétés mécaniques entre — 196 et + 100°C.

Nous avons déformé par traction trois séries d'éprouvettes d'uranium d'origine électrolytique refondu sous vide (4). Les dimensions utiles des éprouvettes, découpées par matriçage, sont $14 \times 2 \times 0,8$ mm et la vitesse de traction est 0,9 %.10^{-2} par seconde. Nous avons opéré nos recuits par mise en chauffe de 75°C/h et refroidissement lent. Les figures 1 *a*, *b* et *c* représentent l'aspect micrographique des trois séries d'échantillons envisagés, traités comme l'indique le tableau ci-dessous :

Série.	Écrouissage intermédiaire (%).	Recuit intermédiaire.	Écrouissage final (%).	Recuit final.	Grosseur de grain (μ).
A...............	60	24 h-400 °C	10	24 h-400° C	18
B...............	60	24 »-400 »	10	2 »-630 »	20
C...............	60	24 »-400 »	10	48 »-400 »	18
D (2)...........	60	15 »-600 »	60	2 »-400 »	15

La grosseur de grain est du même ordre de grandeur que celle utilisée par Lemogne (2) dans des essais antérieurs, dont nous avons repris une des courbes à titre de comparaison (série D). La figure 2 montre que les allongements à la rupture des quatre séries d'échantillons sont comparables aux basses températures correspondant à des ruptures transgranulaires, mais qu'à partir de 100°C et jusqu'à la température ambiante, la ductilité des échantillons de la série A est supérieure de 50 % à celles, du même ordre de grandeur, des échantillons des séries B, C et D. Les courbes des charges de rupture (*fig.* 3) présentent un maximum coïncidant avec le milieu de la zone de transition définie sur la courbe

des allongements à la rupture. La charge de rupture des échantillons de la série A est inférieure à celles des autres échantillons et décroît très vite au-dessus de la température ambiante.

Nous avons cherché à quels faciès microfractographiques correspondaient les deux domaines extrêmes de plasticité, en observant au microscope







Fig. 1 *a*. Fig. 1 *b*. Fig. 1 *c*.

(*a*) Recuit 24 h, 400°C. (G × 150.)
(*b*) Recuit 2 h, 630°C. (G × 150.)
(*c*) Recuit 48 h, 400°C. (G × 150.)

électronique des répliques indirectes au carbone obtenues par l'intermédiaire d'un rhodoïd. Les figures 4 et 5 montrent deux faciès caractéristiques de rupture ([5]), observés sur des échantillons de la série A : des « cupules » sur l'un d'eux rompu à + 20°C; des « rivières », caractéristiques de la rupture par clivage sur un autre rompu à — 196°C.

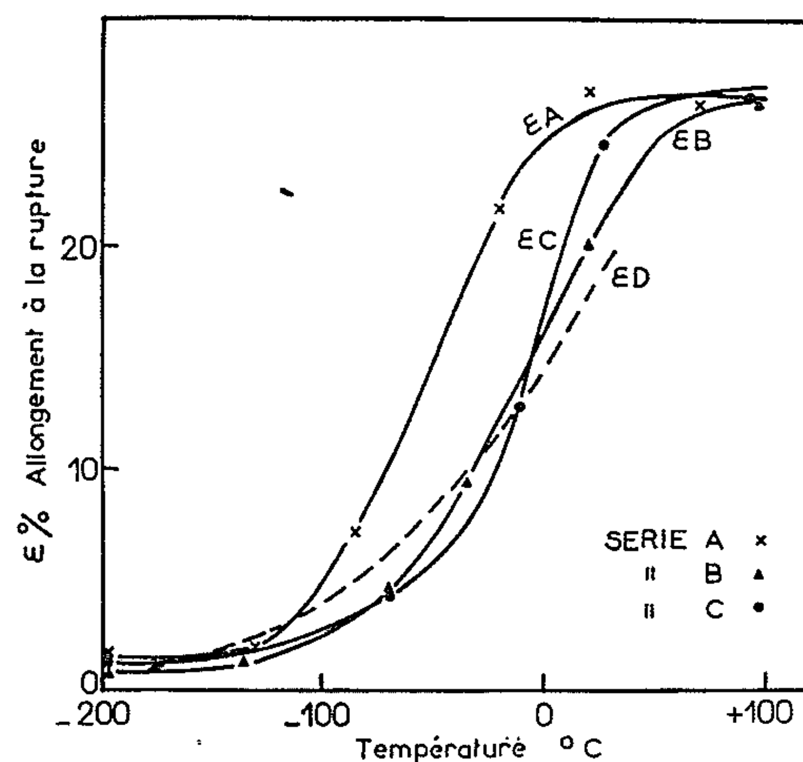


Fig. 2.

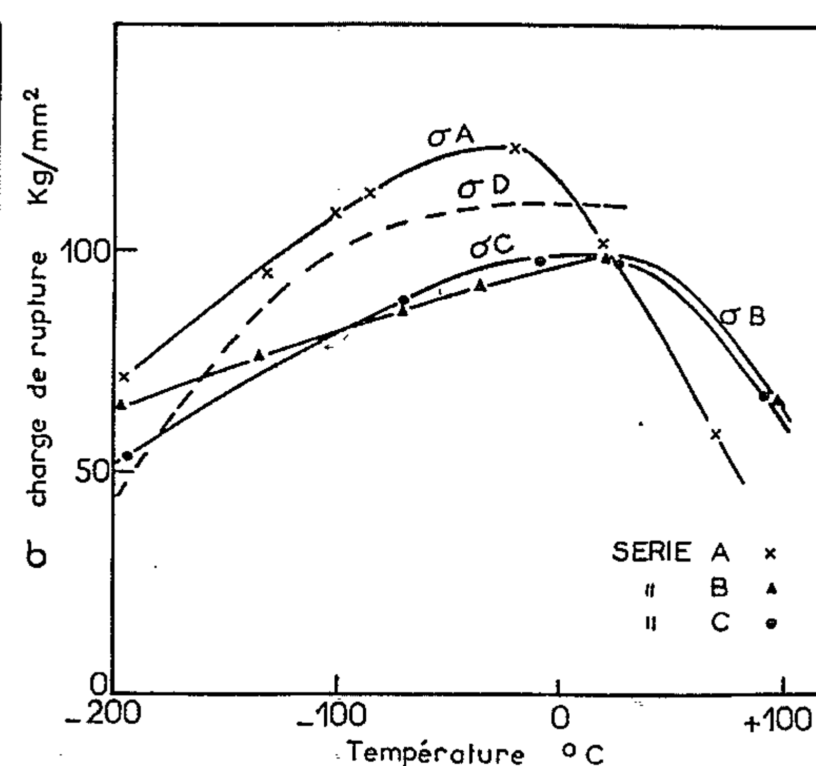


Fig. 3.

Fig. 2. — Allongements à la rupture en fonction de la température.
Fig. 3. — Charges de rupture en fonction de la température.

La comparaison des résultats des différentes séries montre l'importance de la température du recuit intermédiaire, bien supérieure à celle du recuit final. Il semble d'autre part que les échantillons C, ne différant des échantillons A que par un temps de recuit plus long, leur donnant une grosseur de grain plus homogène, soient nettement moins ductiles. Pour expliquer l'influence de la température des recuits, rapportons-nous aux travaux de Cabane [6], confirmés par Lloyd [7], qui supposent l'existence d'un seuil de température au-dessus duquel la texture de laminage disparaît au profit d'une texture de recuit caractérisée par la désorientation des grains et la croissance de certains grains de petite taille aux dépens d'autres. Dans cette distribution au hasard des orientations, il y a toujours certains grains soumis à des contraintes élevées conduisant à la fissure. En opérant au-dessous de ce seuil, on conserve de recuit en recuit la même texture avec une faible désorientation des grains.



Fig. 4.



Fig. 5.

Fig. 4. — Rupture ductile à + 20°C. (G × 3 500.)
Fig. 5. — Rupture fragile à — 196°C. (G × 6 500.)

En conclusion, les propriétés plastiques de l'uranium α semblent être très sensibles aux traitements thermiques et mécaniques subis par le métal au cours de sa mise en forme. Cette sensibilité paraît être du même ordre de grandeur que celle liée à la grosseur de grain. Un recuit intermédiaire à 400°C améliore sa ductilité de 50 % à la température ambiante par rapport au recuit intermédiaire à 600°C.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) A. N. HOLDEN, *Physical Metallurgy of Uranium*, Addison-Wesley, 1958.

(2) A. LEMOGNE, J. MORIN et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2032.

(3) A. LEMOGNE, J. MORIN et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3170.

(4) Les teneurs, en 10^{-6}, des principales impuretés sont : Fe, 22; Al, 150; Cr, 20; Cu, 20; Ni, < 4; Si, < 20; K, < 20; Li, < 2; Mg, < 10; Na, < 5; P, ≤ 50; C, 90.

(5) J. PLATEAU et C. CRUSSARD, *Revue de Métallurgie*, 55, 1958, p. 679.

(6) G. CABANE, *Thèse*, Paris, 1953.

(7) L. LLOYD et M. H. MUELLER, A. N. L. 6327 (Argonne National Laboratory) mars 1962.

(Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.)

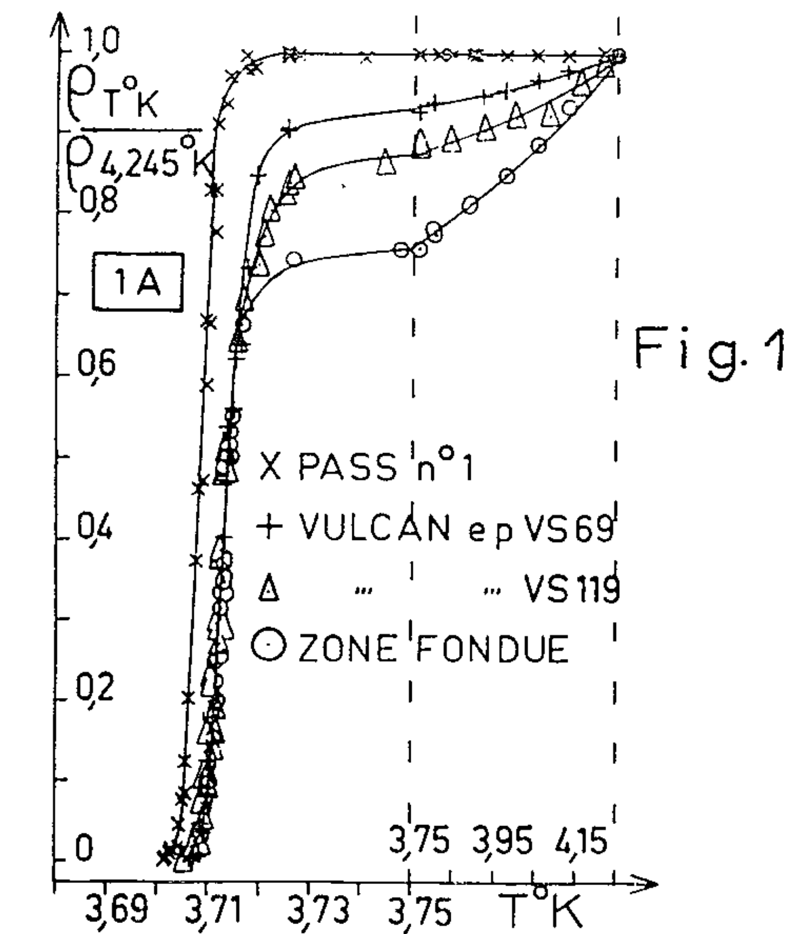
PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Étude par résistivité électrique de la transition état normal-état supraconducteur pour des étains de différentes puretés.* Note (*) de MM. **Robert Reich** et **Louis Renucci**, présentée par M. Georges Chaudron.

Disposant d'étains de puretés très différentes : métal préparé industriellement Pass n° 1, métal d'électrolyse Vulcan extra-pur et métal purifié au moyen de 27 passages de zone fondue « stabilisée » ([1]), nous avons étudié l'influence de la pureté sur la transition état normal-état supraconducteur. Cette recherche a été effectuée sur des échantillons, recristallisés à gros grains, obtenus par un tréfilage suivi d'un recuit sous vide de 48 h à 210°C et d'un refroidissement à la vitesse de 1 degré/mn. Signalons que nous avons pris soin d'homogénéiser la concentration en impuretés au sein des échantillons, en effectuant un écrasement polydirectionnel, suivi d'un recuit prolongé, des blocs de métal nécessaires à la préparation des ébauches de tréfilage. Les échantillons se présentaient sous la forme d'épingles à cheveux dont les branches cylindriques d'environ 200 mm de longueur se trouvaient disposées parallèlement à 18 mm l'une de l'autre. Cette forme permet en effet d'éviter toute tension mécanique au cours des changements de température. Quant au diamètre de 5 mm adopté, sa valeur élevée permet de diminuer autant que possible l'effet de dimension sur le libre parcours électronique ([2]). Nos mesures de potentiel étaient effectuées en inversant le courant de mesure toutes les 2 mn, cette inversion ayant pour but d'éliminer l'influence des potentiels thermoélectriques. Le maintien à chaque température était d'environ 20 mn, cette durée permettant d'être assuré de l'équilibre thermique entre l'échantillon et le bain d'hélium liquide. Notre étude consistait à suivre pour chacun des échantillons la variation du rapport des résistivités électriques $\rho_{T°K}/\rho_{4,245°K}$ dans le domaine de température inférieur à 4,245°K ; l'intensité du courant

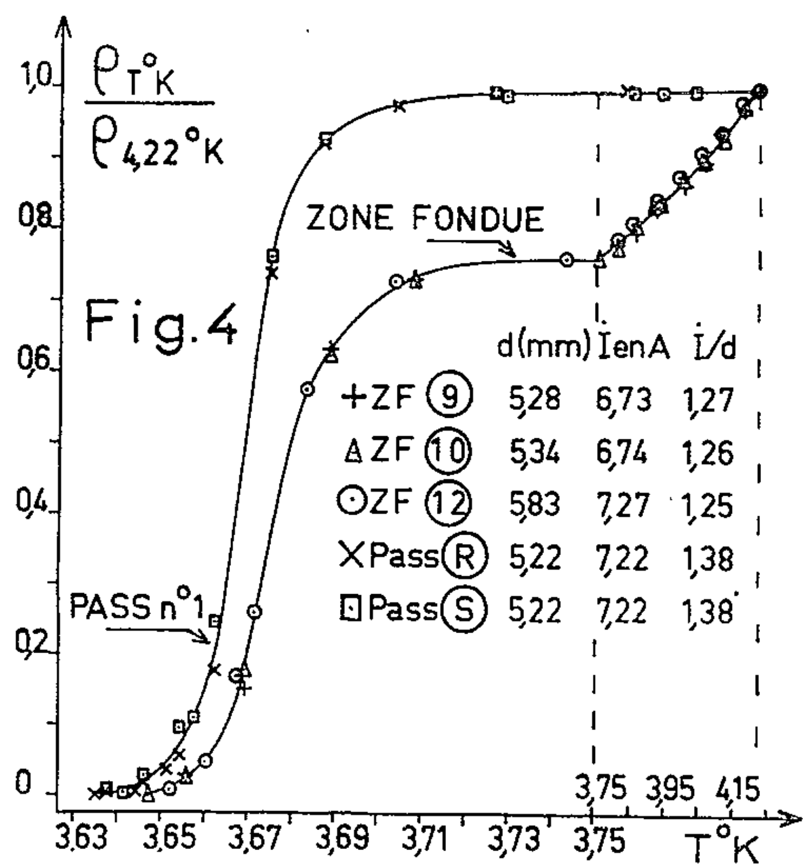
				Taille des grains		$\rho_{T°K} = \rho_{0°K} + KT^5$ (Ω-cm).	
Echantillon.	Diamètre d (mm).	$\frac{I\,(A)}{d\,(mm)}$.	ν.	maximale (mm).	minimale (mm).	$\rho_{0°K}$.(10^{10}).	K .(10^{14}).
Pass n° 1 R.........	5,03	0,2	14	100	8	232,30	38,13
Vulcan VS 69 B......	4,97	1,2	24	40	4	6,51	8,39
Vulcan VS 119 K.....	4,98		34	30	8	2,85	7,14
Z. F. n° 11..........	5,00	2,4	30	40	4	0,69	5,73
Pass n° 1 R.........	5,22	1,38	14	100	8	232,30	38,13
Pass n° 1 S..........	5,22	1,38	2	230	170	207,20	33,23
Z. F. n° 9...........	5,28	1,27	20	50	6	0,62	5,58
Z. F. n° 10..........	5,34	1,26	24	38	5	0,62	5,50
Z. F. n° 12..........	5,83	1,25	26	42	7	0,64	5,44

de mesure demeurant constante et le champ magnétique terrestre n'étant pas compensé. Les figures 1, 2 et 3 présentent les courbes de transition des échantillons Pass « R », Vulcan VS 69 « B », Vulcan VS 119 « K » et zone fondue n° 11 pour des courants de mesure de 1, 6 et 12 A. On peut constater que la transition état normal-état supraconducteur devient de plus en plus tardive à mesure que le métal devient plus impur. Ce retard ne peut résulter d'une différence d'échauffement de nos échantillons par effet Joule, puisque nous n'avons constaté aucun changement de la valeur de la résistivité mesurée à 4,245°K lorsque l'intensité du courant de mesure passe de 10 mA à 12 A, bien qu'à cette température la résistivité de chacun des échantillons présente sa valeur maximale. Pour être assuré que cette différence d'aspect de la transition était bien dû à la pureté, nous avons été amenés à répéter l'expérience sur des échantillons de même pureté mais de structure cristalline différente. La figure 4 nous donne les résultats obtenus pour trois échantillons de zone fondue, indicés 9, 10 et 12 et pour deux échantillons de métal Pass n° 1, indicés R et S, mesurés avec une même valeur du rapport de l'intensité du courant au diamètre de l'échantillon, conformément à la règle de Silsbee. Nous pouvons constater une parfaite superposition des courbes de transition des métaux de même pureté, alors pourtant que le tableau montre par exemple une très grande différence du nombre ν et de la taille des grains entre les échantillons R et S de Pass n° 1. Ceci nous amène d'ailleurs à admettre que la différence du nombre de joints de grains influe peu sur l'aspect de la transition lorsque la taille moyenne des grains dépasse la valeur du diamètre des échantillons. Ce résultat confirme les expériences d'Aziz (3) qui a montré par mesure magnétique sur de l'étain pur que la différence entre les courbes de transition d'un monocristal et d'un polycristal dont la taille des grains est supérieure au diamètre (5 mm également dans son cas) s'avère faible.

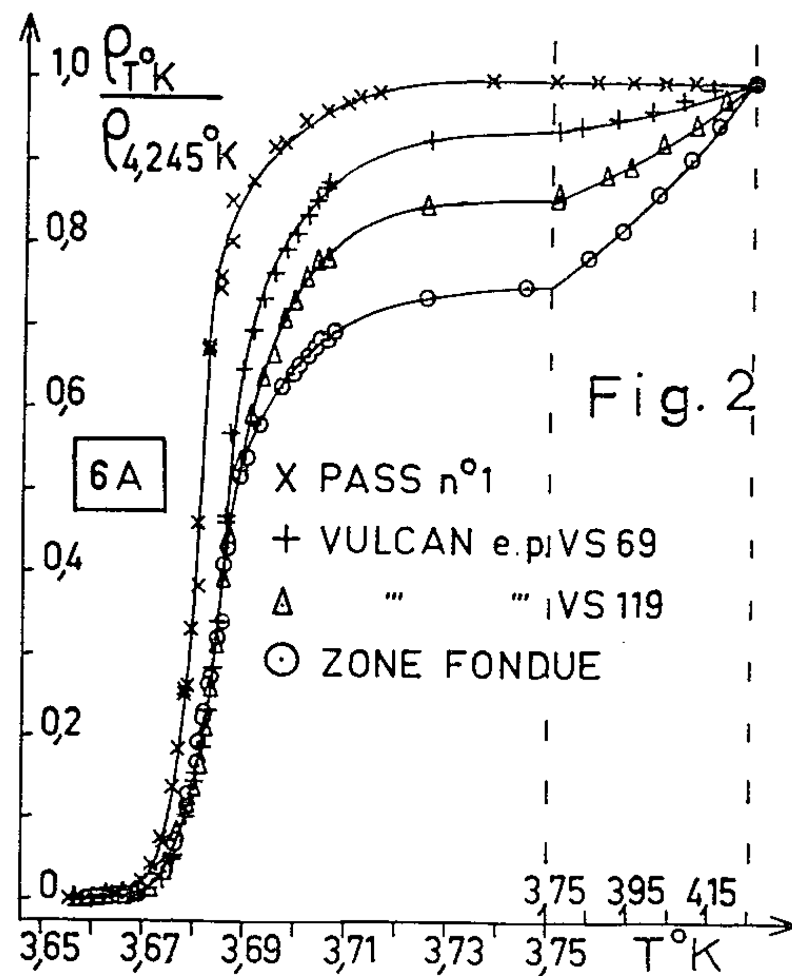
Restait à expliquer notre désaccord avec les travaux de Haas (4) et Kamerlingh Onnes (5), au sujet de la différence d'aspect de la transition entre deux polycristaux d'étain qui se trouve souvent rapportée dans la littérature. A l'examen, il est apparu que la comparaison entre les deux échantillons polycristallins Sn-5-30 et Sn-1922-M n'avait guère de sens. En effet, les conditions de mesure de ces deux auteurs étaient totalement différentes. L'un opérait sur un fil cylindrique, l'autre sur un solénoïde, l'un compensait le champ magnétique terrestre, l'autre non, sans compter l'inégalité des rapports de l'intensité du courant de mesure au diamètre de l'échantillon. Il apparaît ainsi que l'élargissement de la transition, constaté pour l'échantillon Sn-1922-M (*fig.* 5) provient moins d'une différence de structure cristalline que de contraintes mécaniques provenant de contractions très inégales de l'enroulement de fil d'étain et de son support de verre. Quant à voir dans ces expériences une démonstration de l'effet de pureté, il suffit de remarquer que les échantillons de Haas et Kamerlingh



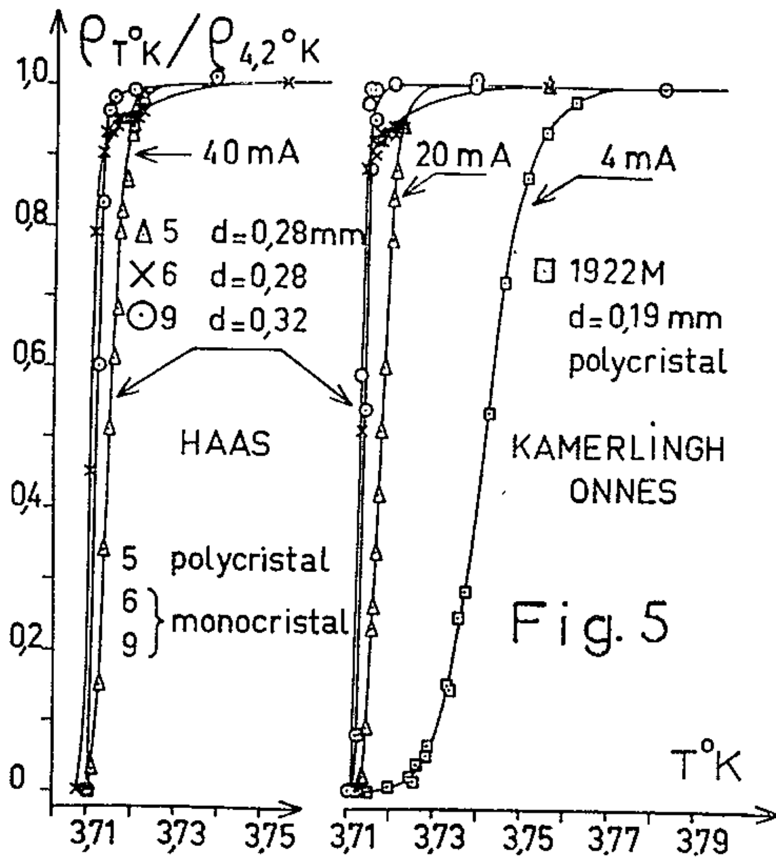
ρT°K / ρ4,245°K
1A
Fig. 1
X PASS n°1
+ VULCAN e p VS 69
Δ " " VS 119
O ZONE FONDUE
3,75 3,95 4,15
3,69 3,71 3,73 3,75 T°K



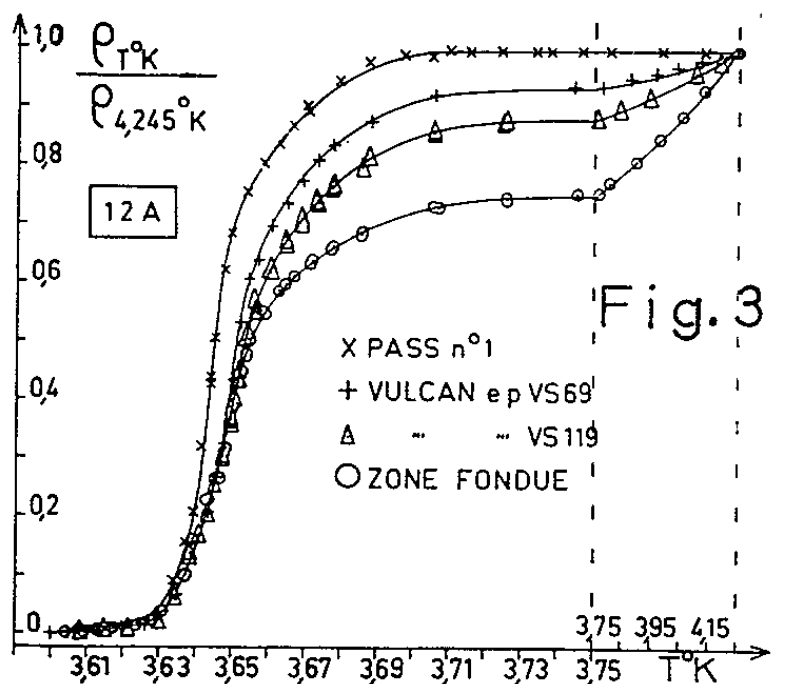
ρT°K / ρ4,22°K
ZONE FONDUE
Fig. 4
PASS n°1
d(mm) I en A I/d
+ZF 9 5,28 6,73 1,27
ΔZF 10 5,34 6,74 1,26
OZF 12 5,83 7,27 1,25
X Pass R 5,22 7,22 1,38
□ Pass S 5,22 7,22 1,38
3,75 3,95 4,15
3,63 3,65 3,67 3,69 3,71 3,73 3,75 T°K



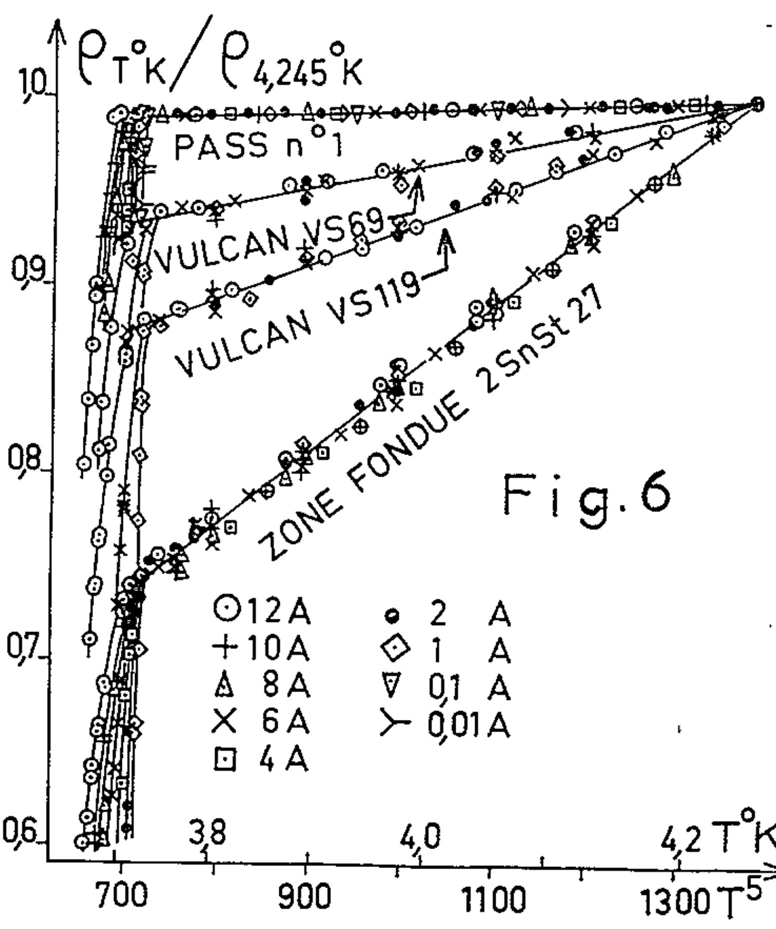
ρT°K / ρ4,245°K
6A
Fig. 2
X PASS n°1
+ VULCAN e.p VS 69
Δ " " VS 119
⊙ ZONE FONDUE
3,75 3,95 4,15
3,65 3,67 3,69 3,71 3,73 3,75 T°K



ρT°K / ρ4,2°K
40 mA
20 mA
4 mA
Δ 5 d=0,28 mm
X 6 d=0,28
⊙ 9 d=0,32
□ 1922M
d=0,19 mm
polycristal
HAAS
KAMERLINGH ONNES
5 polycristal
6
9 monocristal
Fig. 5
T°K
3,71 3,73 3,75 3,71 3,73 3,75 3,77 3,79



ρT°K / ρ4,245°K
12A
Fig. 3
X PASS n°1
+ VULCAN e p VS 69
Δ " " VS 119
O ZONE FONDUE
3,75 3,95 4,15
3,61 3,63 3,65 3,67 3,69 3,71 3,73 3,75 T°K



ρT°K / ρ4,245°K
PASS n°1
VULCAN VS 69
VULCAN VS 119
ZONE FONDUE 2SnSt 27
Fig. 6
O 12 A
+ 10 A
Δ 8 A
X 6 A
□ 4 A
• 2 A
◇ 1 A
∇ 0,1 A
⅄ 0,01 A
3,8 4,0 4,2 T°K
700 900 1100 1300 T⁵

Onnes provenaient d'un même métal « Kahlbaum », d'une pureté comparable à celle de notre métal le plus impur, Pass n° 1. Cette opinion se trouve étayée par le fait que tous les échantillons étudiés par ces auteurs ne présentaient aucune variation de résistivité entre 4,20 et 3,75°K, ce qui est le propre de métaux dont la résistivité idéale est très petite par rapport à la résistivité résiduelle. Or, il n'en est pas de même pour nos échantillons, puisque nous constatons, à l'exception du Pass n° 1, une forte variation de résistivité entre 4,245 et 3,750°K qui ne peut nullement être attribuée à l'apparition de la supraconductibilité puisque la résistivité se révèle comme étant une fonction linéaire de la cinquième puissance de la température (*fig.* 6). Les valeurs des résistivités résiduelles et des coefficients de la loi de Bloch afférant à nos échantillons sont donnés par le tableau. Quant aux valeurs des résistivités à l'état massif, elles ont été publiées dans une Note précédente (6).

Nous avons donc montré par mesure de résistivité électrique que la pureté influe sur l'aspect de la transition état normal-état supraconducteur dans le cas de polycristaux recristallisés à très gros grains.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) R. Reich et F. Montariol, *Mesures et Contrôle industriel*, 294, 1961, p. 1343 et *Mém. Sc. Rev. franç. Métallurgie*, 58, 1961, p. 725.
(2) R. Reich et F. Montariol, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1423, 3357 et 3535.
(3) R. A. Aziz et D. C. Baird, *Canad. J. Phys.*, 37, 1959, p. 937.
(4) W. J. De Haas et J. Voogd, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden*, n° 214 *c*, 1931.
(5) W. Tuyn et Kamerlingh Onnes, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden*, n° 181, 1926.
(6) R. Reich et Vu Quang Kinh, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 156 et 4432.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S. 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation d'un haut polymère cristallin du sulfure de propylène.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Machon** et **Pierre Sigwalt**, présentée par M. Georges Champetier.

La polymérisation du sulfure de propylène par le système diéthylzinc-eau donne des polymères de caractéristiques physiques différentes de ceux obtenus par polymérisation anionique (par le naphtalène sodium, par exemple). Le rapport molaire eau-diéthylzinc influe, de façon importante, sur la masse moléculaire et la cristallinité des produits.

Nous avons déjà signalé la possibilité d'obtenir des polymères du sulfure de propylène de très hauts poids moléculaires par polymérisation anionique sans terminaison [(1), (2)]. Les polymères obtenus, lorsqu'ils ont des masses moléculaires supérieures à 60 000, sont des solides élastiques transparents. D'autre part, l'utilisation de dérivés organométalliques plus ou moins hydrolysés pour la préparation de polyoxydes de propylène partiellement cristallins, a été indiquée par plusieurs auteurs. En particulier, Furukawa et coll. [(3), (4)] ont utilisé le système diéthylzinc-eau, qui donne de bons rendements en fraction cristalline. Le même système nous a permis d'obtenir des polysulfures de propylène renfermant de fortes proportions de zones cristallines.

Méthode expérimentale. — Les polymérisations ont été réalisées dans des appareils scellés sous vide. Dans les essais réalisés en absence d'eau, tous les réactifs, purifiés sous vide, sont introduits par l'intermédiaire de joints fragiles. Pour les essais dans lesquels l'eau est ajoutée, celle-ci est introduite à l'aide d'une microseringue dans l'appareil, maintenu sous azote sec, et le solvant est ajouté à la pipette. On met ensuite sous vide et introduit le diéthylzinc par distillation. Le mélange est agité pendant 2 h à la température ordinaire, puis dégazé et scellé sous vide. On ajoute alors le monomère par distillation. En fin de polymérisation, on introduit un mélange benzène-acide acétique, ce dernier étant destiné à dissoudre le catalyseur. Le polymère est précipité par le méthanol dans lequel l'acétate de zinc est soluble. On effectue une seconde dissolution, puis une nouvelle précipitation. Certains échantillons ont été fractionnés par dissolution sélective : 0,5 g de polymère sont chauffés à 100°C pendant 4 h en tube scellé avec 50 ml de méthyléthylcétone. On filtre après refroidissement et obtient une fraction insoluble beaucoup plus cristalline.

Le monomère a été préparé et purifié comme précédemment [(1), (2)]. Le benzène utilisé pour les polymérisations « anhydres » et pour les dilutions du catalyseur est séché sur hydrure de calcium, puis sur polystyrolène lithium dans un appareil scellé. Celui utilisé en présence d'eau est seulement distillé deux fois sur hydrure de calcium. Il en est de même pour

le dichlorobenzène. L'eau résiduelle est évaluée par la méthode de K. Fischer. Le dioxanne est purifié sur sodium, puis sur naphtalène sodium.

Le diéthylzinc a été préparé par action du bromure d'éthyle sur le couple zinc-cuivre ([5]). Il est distillé deux fois, puis est introduit sous vide poussé dans un appareil distributeur, dans lequel il est dilué par du benzène anhydre et réparti dans de petits tubes gradués qui seront soudés sur l'appareil de polymérisation.

Résultats expérimentaux. — La nature du solvant ne semble pas modifier considérablement les résultats. Dans le dioxanne et l'*o*-dichlorobenzène, meilleurs solvants du polymère que le benzène, les masses moléculaires obtenues sont un peu plus faibles et les vitesses de polymérisation plus grandes (surtout pour le dioxanne).

La plupart des expériences ont été réalisées dans le benzène et montrent que la masse moléculaire croît avec la concentration en monomère et croît aussi légèrement lorsque la concentration en catalyseur diminue.

L'effet le plus remarquable est dû à la présence de l'eau, qui modifie radicalement les résultats obtenus. Nous avons fait varier le rapport molaire $[H_2O]/[Zn(C_2H_5)_2]$ de o à 3 (*voir* tableau I).

La vitesse de polymérisation et les masses moléculaires croissent considérablement et régulièrement lorsque ce rapport passe de o à 2,1. Les rendements indiqués pour un temps de polymérisation donné ne reflètent pas exactement la vitesse de polymérisation, car certaines réactions étaient achevées bien avant l'ouverture de l'appareil. Mais les différences de vitesse sont telles qu'ils en donnent une idée. Pour le rapport $[H_2O]/[Zn(C_2H_5)_2] = 0{,}92$, il faut attendre 5 h pour déceler un faible accroissement de la viscosité du mélange, tandis que pour $[H_2O]/[Zn(C_2H_5)_2] = 1{,}9$, la solution est totalement prise en masse après 15 mn.

Le pourcentage de polymère insoluble dans la méthyléthylcétone à 100° ne donne qu'une évaluation approximative de l'efficacité du système du point de vue de la stéréorégulation. En effet, les fractions peu stéréorégulières de hauts poids moléculaires sont certainement moins solubles que celles de bas poids moléculaires. Il semble toutefois qu'on atteigne un optimum de stéréorégularité aux environs d'un rapport $[H_2O]/[Zn(C_2H_5)_2] = 1$.

Les polymères obtenus ont un aspect très différent des polysulfures de propylène obtenus par polymérisation anionique, par le naphtalène sodium, le sodium ou la potasse [([1]), ([2])]. Ces derniers sont des huiles visqueuses dans le cas des polymères de $[\eta]$ de l'ordre de 0,2, alors que les polymères n°s 1 et 2, de plus faibles masses moléculaires, se présentent sous l'aspect de gels transparents. Les « polymères anioniques » de plus hauts poids moléculaires, sont des solides élastiques transparents, alors que les polymères obtenus ici sont opaques (blancs) et, bien que souples, présentent une résistance à la traction bien plus élevée. Enfin, les polymères bruts

présentent un cliché de diffraction de rayons X de substance partiellement cristalline, et l'intensité des raies externes croît considérablement dans les polymères insolubles dans la méthyléthylcétone à 100°C, qui

TABLEAU I.

Influence du rapport molaire $\frac{[H_2O]}{[Zn(C_2H_5)_2]}$; $t_0 = 20°$ environ.

Solvant : benzène. Concentration en monomère : 3,7 mole/l environ.
Concentration en $[Zn(C_2H_5)_2]$: 0,12 mole/l environ.

Polymère n°	$\frac{[H_2O]}{[ZnEt_2]}$.	$\frac{[ZnEt_2]}{[monomère]}$.	Durée de la polymérisation (h).	Rendement (%).	$[\eta]$ (100 ml/g).	% insoluble dans la méthyléthylcétone.
1........	0	0,036	288	85	0,06 (*)	–
2........	0,06	0,045	528	86	0,11 (*)	18
3........	0,25	0,033	50	59	0,38	–
4........	0,49	0,036	64	65	1,30	30
5........	0,92	0,034	50	73	2,49	58
6........	1,89	0,034	15	100	3,04	50
7........	2,1	0,033	4	96	3,80	–
8........	3,0	0,033	50	0	–	3

(*) Viscosités intrinsèques déterminées dans le benzène à 25°. Pour les autres polymères, les viscosités intrinsèques ont été déterminées à 25° dans l'*o*-dichlorobenzène.

représentent en général de 30 à 60 % du polymère total. Les principales raies correspondent aux distances réticulaires suivantes (en Å) : 5,05 et 4,41 (raies intenses); 3,87 (raie forte); 3,50; 3,44; 2,82; 2,60; 2,50 (raies faibles).

Ces résultats ne permettent pas de proposer un mécanisme de réaction. Cependant, le fait qu'on obtienne des vitesses très élevées pour des rapports $[H_2O]/[Zn(C_2H_5)_2]$ voisins de 2 et avec un catalyseur ayant vieilli pendant 2 h, ne nous paraît pas en faveur de l'hypothèse d'une attaque anionique par des groupements alcoyl résiduels.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) S. BOILEAU et P. SIGWALT, *Comptes rendus*, 257, 1961, p. 882.
(2) S. BOILEAU, G. CHAMPETIER et P. SIGWALT, *Makromol. Chem.*, 69, 1963, p. 180.
(3) J. FURUKAWA, T. TSURUTA, R. SAKATA, T. SAEGUSA et A. KAWASAKI, *Makromol. Chem.*, 32, 1959, p. 90.
(4) R. SAKATA, T. TSURUTA, T. SAEGUSA et J. FURUKAWA, *Makromol. Chem.*, 40, 1960, p. 64.
(5) NOLLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 594.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire*
de la Faculté des Sciences,
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation et photoréticulation de copolymères greffés d'acroléine.* Note (*) de MM. **Jean Golé** et **Henri Calvayrac**, présentée par M. Georges Champetier.

Le polydiphényl-3, 3-propène-1 polymétallé peut induire la polymérisation de l'acroléine avec greffage sur le polymère préformé. Les nouveaux copolymères obtenus se sont avérés photoréticulables au même titre que les polyacroléines.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons montré que les polyacroléines préparées par voie anionique pouvaient être réticulées par exposition aux ultraviolets en présence de sensibilisateurs principalement carbonylés. Nous décrivons ici de nouveaux copolymères greffés d'acroléine présentant la particularité d'avoir été élaborés à partir d'un polymère polycarbanionique. De ce fait on peut penser que les greffons auront une structure analogue à celle des polymères linéaires de Schulz [([2]), ([3])] et que les copolymères obtenus pourront être réticulés photochimiquement.

Parmi les copolymères greffés d'acroléine antérieurs aux nôtres, ceux qui s'en rapprochent le plus sont ceux de Rink ([4]) : greffage initié par la pipéridine ou des peroxydes organiques d'un mélange (3 : 1) d'acroléine et de méthacrylate de méthyle sur un polymère préformé de ce dernier. Les autres auteurs décrivent généralement des réactions de greffage par oxydoréduction [([5]), ([6]), ([7])] ou sous l'influence de rayons γ ([8]). Toutefois leurs greffons ont même structure que celle des polymères d'acroléine préparés par voie radicalaire et comportent vraisemblablement peu de groupes vinyliques libres. Ils sont par conséquent inaptes à une photoréticulation ultérieure.

Nous avons préparé le polydiphényl-3, 3-propène-1 en copolymère avec le chlorure de polyvinyle par la réaction de substitution carbanionique décrite par Dondos et Rempp ([9]). Partant du chlorure de polyvinyle (PCV) on substitue l'halogène par action du diphénylméthane lithié. Le copolymère obtenu comporte encore des halogènes non substitués. L'incrément d'indice mesuré dans le tétrahydrofuranne (THF) du copolymère obtenu dans ces conditions (PDP) est de 0,206, ce qui correspond à un taux de substitution de 83 %. Le copolymère polydiphénylpropène-chlorure de polyvinyle peut être métallé en solution dans le tétrahydrofuranne, en opérant sous atmosphère inerte et en utilisant comme agent de métallation le naphtalène-sodium en quantité équimoléculaire. La solution polycarbanionique obtenue a une couleur rouge orangé ([10]). Elle est refroidie à — 55°C. Nous y ajoutons alors un volume exactement mesuré d'acroléine préalablement séchée et très soigneusement distillée. La réaction se développe pendant 4 à 5 h. Puis nous introduisons 50 mg de N-phényl β-naphtylamine dissoute dans un mélange à parts égales d'acide acétique et de tétrahydrofuranne pour stabiliser le produit. L'insoluble est alors

séparé par filtration et le polymère en solution dans le THF précipité par le méthanol (par l'hexane pour les polymères à greffons plus longs). Il est filtré et séché sous vide.

Le spectre infrarouge du polymère ainsi élaboré présente des pics d'absorption à 1720 cm^{-1} (C=O aldéhydique), 1280 cm^{-1} (fonction éther-oxyde α-éthylénique) et 920 cm^{-1} (=CH_2 vinylique).

L'expérience précédente a été conduite avec des proportions variées d'acroléine par rapport au polydiphénylpropène et la fraction soluble dans le THF des polymères obtenus a fait l'objet de mesures indiquées dans le tableau suivant. Les polymères à greffons courts se sont révélés les plus faciles à étudier bien que les associations au sein du solvant soient déjà importantes (second coefficient du viriel négatif lors des mesures de masses moléculaires par diffusion de lumière).

Échantillon.	$(\eta)_{THF}$.	$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{THF}$.	$\overline{M}_w$ (diffusion de la lumière).	Pics d'absorption infrarouge (— cm^{-1}).
PCV	93	0,114	82 000	–
PDP	24	0,206	135 000	–
PDP après métallation.	14	0,206	81 500	–
Copolymère PDP-polyacroléine (1:4,5)	24	0,180	865 000	920-980, 1280, 1720
Copolymère PDP-polyacroléine (1:50)	15	0,098	–	1720

Ces nombres montrent qu'il s'agit bien de copolymères greffés, les masses moléculaires dans le cas d'une polymérisation sans greffage étant notablement inférieures (de l'ordre de 10 000). De plus, l'étude de ces polymères par spectrographie infrarouge indique une décroissance marquée du taux de fonctions aldéhydiques lorsque la longueur moyenne des greffons augmente.

Longueur moyenne calculée des greffons.	Surface du pic aldéhydique rapportée à la surface du dernier pic.
3,75	5,5
4,5	4,3
15	1

Nous nous proposons de revenir sur ce fait dans une prochaine Note. Il semble en effet qu'il puisse trouver une explication dans le mode de répartition des différents éléments structuraux des polyacroléines. Nous avons d'ailleurs tout lieu de penser que les copolymères ainsi préparés ont des greffons dont la structure s'apparente à celle des polymères linéaires de Schulz.

Comme pour ces derniers, nous avons mis en évidence la possibilité de photoréticulation des copolymères greffés décrits en les exposant dans les mêmes conditions aux radiations d'une lampe à vapeur de mercure.

Les temps nécessaires pour parvenir à la gélation sont rapportés dans le tableau ci-après.

Sensibilisateur.	[c] (%).	Solvant.	Temps en minutes pour parvenir au point de gel.
Acétophénone	10	THF	820
Benzoïne	»	»	2 860
Benzaldéhyde	»	»	Microgélation
p-diméthylamino-benzaldéhyde	»	»	Pas de gélation
PTB	»	»	>4 420
β-naphtol	»	»	6 200
p-nitraniline	»	»	Pas de gélation
Acétophénone	»	Toluène	Microgélation

Ces expériences confirment l'hypothèse formulée quant à la structure des copolymères greffés. Toutefois il semble que la réticulation photochimique s'accompagne d'une dégradation du polymère-tronc, se traduisant par un retard à la gélation par rapport au cas des polyacroléines linéaires et par la formation plus fréquente de microgels.

Nous avons donc préparé des copolymères greffés du polydiphénylpropène et de l'acroléine et observé que ceux-ci présentent la propriété de se réticuler en présence de certains sensibilisateurs sous l'influence de la lumière.

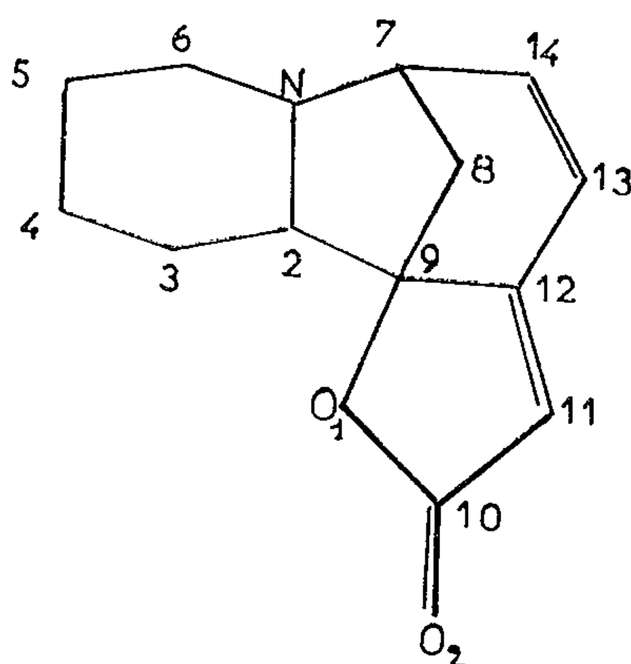
(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) J. Golé et H. Calvayrac, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 163.
(2) R. C. Schulz et W. Passman, *Makromol. Chem.*, 60, 1963, p. 139.
(3) R. C. Schulz, *Angew. Chem.*, 9, 1964, p. 357.
(4) K. H. Rink, Ger. 1.064.237 (août 1959).
(5) G. Mino et S. Kaizerman, Ger. 1.082.408 (mai 1960).
(6) W. Kern, R. C. Schulz et I. Löflund, Ger. 1.083.051 (juin 1960).
(7) G. E. Van Gils, Ger. 1.109.898 (mars 1962).
(8) R. C. Schulz et W. Schnabel, *Makromol. Chem.*, 31, 1959, p. 181.
(9) A. Dondos et P. Rempp, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1064.
(10) A. Dondos et P. Rempp, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1426.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire de l'Institut National des Sciences appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'iodométhylate de phyllochrysine.* Note (*) de Mme **Claudine Pascard-Billy**, présentée par M. Paul Pascal.

La phyllochrysine est un alcaloïde tiré des racines du *Phyllantus discoides*. La formule plane



a été proposée par MM. Parello, Melera et Goutarel (1). La configuration stérique de la molécule était déterminée à peu près complètement, mais la forme du cycle pipéridique et la position du doublet de l'azote restaient à préciser.

Nous avons entrepris l'étude aux rayons X de la structure cristalline de l'iodométhylate de phyllochrysine. Les cristaux ont été préparés par M. Parello (2). Les clichés furent enregistrés avec le rayonnement K_α du molybdène au moyen d'une chambre de Weissenberg. 900 réflexions furent observées et mesurées densitométriquement dans l'intervalle $0 < \sin\theta/\lambda < 0,65$.

Les cristaux appartiennent au système orthorhombique, et les paramètres de la maille sont :

$$a = 9,02 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad b = 11,22 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad c = 14,20 \pm 0,02 \text{ Å},$$
$$Z = 4, \quad d_c = 1,67.$$

Le groupe spatial est $P\,2_1 2_1 2_1$, non centrosymétrique.

La position de l'iode a été déterminée sur les projections $(0yz)$ et $(xy0)$:

$$x = 0,058, \quad y = 0,240, \quad z = 0,228.$$

En utilisant les phases de l'iode, nous avons calculé les séries de Fourier à deux et à trois dimensions. La localisation des atomes de la molécule n'a pu se faire que sur les densités électroniques à trois dimensions par suite des trop fortes superpositions sur les projections.

Nous avons ensuite effectué un affinement des paramètres atomiques par la méthode des moindres carrés, en utilisant le programme de Busing

et Levy [3] sur ordinateur I. B. M. 704. Au cinquième cycle d'affinement, le facteur R est tombé à 0,11.

La formule stéréochimique de la phyllochrysine est représentée sur la figure 1 :

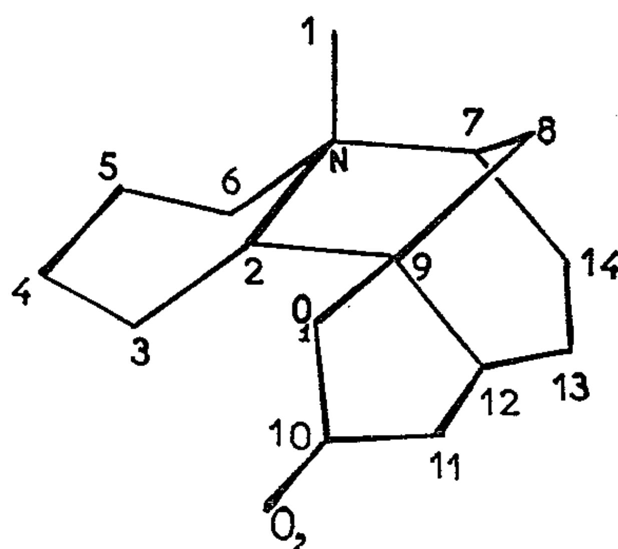


Fig. 1.

Le cycle pipéridique est en forme bateau : les distances des carbones C_3 et C_6 au plan formé par les atomes $N—C_2—C_4—C_5$ sont respectivement 0,5 et 0,8 Å. Le groupe méthyle est fixé sur l'azote, en position *cis* par rapport au pont méthylénique $C_7—C_8—C_9$. Les longueurs des liaisons sont indiquées sur la figure 2.

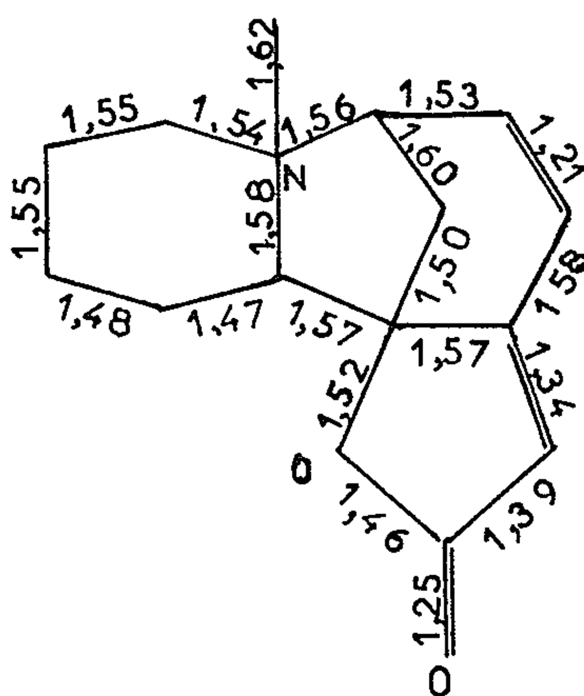


Fig. 2.

La précision est environ de 0,02 Å sur une liaison C—C. La distance la plus courte entre deux molécules est O... H—C : 3,13 Å. La distance la plus courte de l'iode à une molécule est I... H—C : 3,93 Å.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) J. Parello, A. Melera et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 898.

(2) C. N. R. S., Institut de Chimie des Substances naturelles, Gif-sur-Yvette Seine-et-Oise.

(3) Busing et Levy, *A crystallographic Least Sqares Refinement Program for the* I. B. M. 704, ORNL 59-4-37, Oak Ridge National Laboratory, May 4, 1959.

(*Laboratoire de Cristallochimie*, 1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

STÉRÉOCHIMIE. — *Quelques remarques sur les formes optiquement inactives.* Note (*) de M. **Charles Prévost**, présentée par M. Marcel Delépine.

Un composé organique peut être inactif indédoublable sans qu'on puisse lui assigner une conformation symétrique. Il est bon de revoir certaines propositions.

On trouve fréquemment dans les livres d'enseignement cette proposition :

La condition nécessaire et suffisante pour qu'une molécule n'ait pas le pouvoir rotatoire à l'état liquide, est qu'elle soit superposable à son image dans un miroir plan.

Ainsi énoncée, la proposition méconnaît le principe de libre rotation.

Dans un lot de molécules liquides, les unités constituantes se répartissent, avec des densités de population différentes, sous une infinité de conformations rotationnelles. Macroscopiquement parlant, on considère comme une espèce chimique tout lot de molécules dont les constituants peuvent être, par des rotations judicieuses, rendus identiques.

Si, dans un tel lot, le remplacement de certains substituants par d'autres plus volumineux crée un obstacle insurmontable à l'exercice des libres rotations, le lot peut, dans certains cas, comprendre plusieurs espèces, en principe séparables (atropo-isomérie).

Cette éventualité étant provisoirement écartée, l'énoncé correct de la première proposition devient :

La condition nécessaire et suffisante pour qu'un lot de molécules n'ait pas le pouvoir rotatoire à l'état liquide est que des rotations judicieuses autour des lignes de valence amènent tous les constituants à une même forme superposable à son image.

Mais il ne faut pas ajouter, comme on le fait souvent : *c'est-à-dire présentant un plan ou un centre de symétrie.*

En effet, les géomètres démontrent que la présence d'un plan ou d'un centre de symétrie n'est pas une condition nécessaire à l'identité de l'image et de l'objet.

A notre connaissance, on n'avait pas signalé, en Chimie, d'exemple de molécule superposable à son image et dont aucune des conformations ne peut présenter d'éléments de symétrie; il en est cependant au moins un très simple.

On prévoit pour la formule plane $C(CXYZ)_4$, cinq isomères qu'on peut (d et l représentant les deux configurations stériques des carbones extérieurs), schématiser ainsi : $C(d)_4$, $C(l_4)$, $C(d_3l)$, $C(dl_3)$, $C(d_2l_2)$. Aucun doute n'est permis quant à l'activité optique des quatre premiers; le dernier est considéré comme « inactif par compensation des sites d'asymétrie. »

Or, il est impossible de donner à C (d_2l_2) une conformation présentant un plan ou un centre de symétrie. Ainsi que dans presque tous les cas (l'éthane lui-même ne fait pas exception), la plupart des conformations ne sont pas superposables à leur image. Il en existe toutefois une infinité (se déduisant d'ailleurs de l'une d'elles par des rotations égales des quatre carbones externes autour de leur liaison avec le carbone central), qui le sont; C (d_2l_2) est bien un inactif indédoublable unique, pourvu que les libres rotations restent permises, ce qui d'ailleurs limite étroitement le champ des réalisations expérimentales possibles.

Sommes-nous en droit de dire que l'existence d'une conformation rotationnelle égale à son image est une condition nécessaire à l'inactivité optique ? Si nous considérons la forme méso de la molécule CHClBr-CHClBr, dont une conformation étoilée a un centre de symétrie, et dont une conformation éclipsée a un plan de symétrie, il est toujours possible de passer, par rotation d'une forme dissymétrique « tordue » de l'angle α par rapport à l'une de ces positions symétriques, à la forme dissymétrique « tordue » de $-\alpha$. En d'autres termes, un lot de ces formes méso s'équilibre en une infinité de racémiques, et se montre en conséquence inactif.

Si nous passons obligatoirement, dans cette transformation, par au moins une des formes symétriques, il est facile de voir qu'il n'en est pas toujours ainsi : dans l'exemple à peine plus compliqué de l'acide mésotartrique, cette transformation d'une forme « tordue » de $+\alpha$ en la forme « tordue » de $-\alpha$ peut s'opérer sans passage par une forme symétrique les états de rotation des groupes $-CO_2H$ pouvant très bien être quelconques au cours de la transformation, leurs conformations n'étant rendues symétriques qu'ultérieurement.

Or, nous ne pouvons affirmer qu'il ne peut exister une molécule dont toutes les conformations rotationnelles seraient dissymétriques, mais dont cependant chacune d'elles pourrait, par des rotations judicieuses, être transformée en son inverse optique. Les géomètres, qui raisonnent sur les figures indéformables, ne peuvent résoudre ce problème.

En conclusion, le seul énoncé qui reste toujours valable, et qui ne se prononce pas sur ce cas non élucidé, est le suivant :

La condition nécessaire et suffisante pour qu'un lot de molécules ne possède pas le pouvoir rotatoire est que l'une quelconque des conformations rotationnelles de ses constituants soit convertible en son inverse optique par le simple jeu des rotations autour des liaisons.

Si nous reprenons l'exemple C $(CXYZ)_4$, trois cas sont à considérer : nous avons traité celui où toutes les rotations sont permises; il est idéal car, en dehors de X=H, Y = D, Z = F, qui se prête très mal à cette étude pour plusieurs raisons, la libre rotation est toujours entravée. Toutefois, une isomérie exactement semblable est prévue pour C $(CH_2-CH_2-CXYZ)_4$, qui ne présente pas cet inconvénient.

En cas d'encombrement trop grand de CXYZ, la molécule C $(CXYZ)_4$ est irréalisable; en cas d'encombrement moyen, par exemple $C(CHOH-CH_3)_4$, les quatre radicaux externes arrivent péniblement à se loger autour du carbone central, mais les édifices résultants ne sont plus interconvertibles; on prévoit de très nombreux atropo-isomères, et, pour celui représenté par C (d_2l_2), au moins deux inactifs non transformables l'un en l'autre, à côté de nombreux racémiques.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(*Faculté des Sciences*, 1, *rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

CATALYSE ORGANIQUE. — *Transfert d'hydrogène au cours de l'isomérisation des méthylcyclopentènes en présence de benzylsodium.* Note (*) de MM. **Jean-Eugène Germain**, **Louis Bassery** et **Raymond Maurel**, présentée par M. Paul Pascal.

Le transfert d'hydrogène devient important au-dessus de 200°C et donne une proportion importante de méthylcyclopentane.

Une Note précédente de J. Shabtai et E. Gil-Av (1) nous a amenés à réexaminer les résultats que nous avions publiés sur l'isomérisation des méthylcyclopentènes (2).

Les réactions de catalyse basique sont conduites en phase liquide dans un autoclave. Des prises effectuées à intervalles réguliers et analysées par chromatographie en phase vapeur permettent de suivre l'évolution du mélange d'hydrocarbures.

Les chromatographies sur colonne de squalane/silocel de 2 m ont été maintenant réalisées sur colonne capillaire de squalane de 50 m. Il a été reconnu que la colonne de squalane capillaire sépare nettement les trois méthylcyclopentènes, le méthylènecyclopentane, et le méthylcyclopentane, alors que la colonne de 2 m ne séparait pas le couple méthyl-3 et méthyl-4-cyclopentène. Le pic commun avait été attribué au seul méthyl-3-cyclopentène, et le pic du méthylcyclopentane avait été attribué, par élimination, au méthyl-4-cyclopentène.

Des expériences d'isomérisation du méthyl-1-cyclopentène ont été faites entre 170 et 250°C sur le catalyseur benzylsodium préparé selon Pines et coll. (3) à partir de l'orthochlorotoluène et du sodium dans le toluène.

On note que l'équilibre entre oléfines s'établit assez vite, tandis que l'apparition de méthylcyclopentane est lente, surtout en dessous de 200° (tableau I).

Tableau I.

T (°C).	*t* (h).	C_6H_{12} (%).	C_6H_{14} (%).
170	30	100	0
200	140	30	70
250	150	20	80
250	300	2	98

Pour les températures et les durées les plus élevées, on obtient du méthylcyclopentane presque pur (250°, 300 h).

Le mélange des oléfines C_6H_{12} présente à l'équilibre une composition très voisine de celle publiée par Gil-Av et Shabtai, dans leurs essais d'isomérisation sur benzylsodium en phase liquide (1) ou sur alumine en phase gaz (4), comme le montre le tableau II.

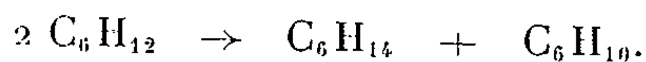
TABLEAU II.

T (°C).	t (h).	Méthyl-1 cyclopentène (%).	Méthyl-3 cyclopentène (%).	Méthyl-4 cyclopentène (%).	Méthyléne cyclopentane (%).
170	30	87	9.4	3,1	0.4
200	10	87	8.8	4,2	–
250	60	81,5	12.5	6,0	0,2
250	60	82	12.4	5,7	–

On note que l'équilibre est nettement en faveur du méthyl-1 cyclopentène, mais se déplace légèrement vers les autres isomères par élévation de la température.

Ces résultats effacent donc les divergences entre les travaux de Gil-Av et les nôtres.

La formation de méthylcyclopentane peut être expliquée par un transfert d'hydrogène tel que



$$2\,C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{14} + C_6H_{10}.$$

On devrait alors trouver le diène C_6H_{10} ou ses polymères dans les produits de la réaction.

Plusieurs expériences ont été faites pour établir un bilan complet de l'opération, ce qui est rendu difficile par la présence d'une quantité importante de catalyseur et de son solvant.

Partant de 50 g de méthyl-1-cyclopentène, on recueille seulement 27 g d'un liquide limpide renfermant : méthylcyclopentènes, méthylcyclopentane et toluène (13 %).

La phase « catalyseur » (36 g) donne après alcoolyse et distillation, 16 g d'hydrocarbures distillables renfermant les mêmes hydrocarbures, mais en plus des méthylcyclopentadiènes (7,3 g) isolés sous forme de dimères solides. On a en plus un résidu goudronneux noirâtre (20 g).

Les méthylcyclopentadiènes et les polymères lourds constituent les partenaires déshydrogénés de la réaction de transfert formant le méthylcyclopentane. Ils échappent évidemment à l'analyse chromatographique en phase vapeur.

L'hypothèse du transfert est donc bien confirmée.

Les conclusions des expériences décrites dans notre précédente publication (5) doivent donc être revues à la lumière de ces nouveaux résultats.

Il est hautement probable que le transfert d'hydrogène est au moins aussi important dans la catalyse acide étudiée sur le catalyseur silicophosphorique.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) J. SHABTAI et E. GIL-AV, *Tetrahedron Letters*, 9, 1964, p. 467.
(2) J. E. GERMAIN, L. BASSERY et R. MAUREL, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2956.
(3) H. PINES et H. E. ESCHINAZI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6314.
(4) E. GIL-AV et J. SHABTAI, *Chem. Ind.* (London), 1959, p. 1630.
(5) R. MAUREL, L. BASSERY et J. E. GERMAIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1688.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie générale,
103, rue Barthélémy-Delespaul, Lille, Nord.*)

CATALYSE ORGANIQUE. — *Réactions des méthylcyclopentènes en présence de benzylsodium.* Note (*) de MM. **Emanuel Gil-Av** et **Joseph Shabtai**, présentée par M. Paul Pascal.

Des quantités importantes de méthyl-1-cyclopentane sont formées à partir du méthyl-1-cyclopentène au-dessus de 250°C.

M. Germain a bien voulu nous communiquer l'observation qu'il a faite de la formation de méthylcyclopentane (I) au cours de ses expériences d'isomérisation du méthyl-1-cyclopentène [1] en employant le benzylsodium comme catalyseur [2]. Ceci nous a amenés à réexaminer les produits d'isomérisation du méthyl - 1 - cyclopentène décrits préalablement [3], utilisant cette fois pour l'analyse une colonne de squalane capillaire de 20 m. Dans ces conditions chromatographiques, il a été possible de déceler à côté des méthylcyclopentènes, la présence de petites quantités du composé saturé, duquel la concentration ne dépassait pas 1-2 %.

La seule différence apparente, entre les expériences de Germain, Bassery et Maurel, et les nôtres, consiste en ce qu'ils ont préparé le benzylsodium par dispersion dans le toluène, tandis que nous avons employé le méthylcyclohexane. Le catalyseur entraîne avec lui une certaine quantité de solvant, il est donc concevable que ce dernier puisse influencer le cours de la réaction et causer les rendements élevés en composé saturé observés par Germain et ses collaborateurs. Une répétition de l'isomérisation à 200°C (et 200 h), employant le toluène pour effectuer la dispersion du catalyseur, mais en opérant autrement qu'auparavant, n'augmentait pas la formation de (I) au-dessus de 2 % (calculé sur les méthylcyclopentènes récupérés).

D'autre part, en opérant à 250°C, avec la même durée de réaction que ci-dessus, le produit récupéré de l'autoclave (50 % du produit de départ, sans décomposition de la phase « catalyseur » par l'alcool) contenait 12 % de (I). Le méthylcyclopentane (I) a été identifié par comparaison du pic chromatographique en question, avec le pic de (I) synthétique sur trois colonnes différentes contenant, comme phase stationnaire, une solution de nitrate d'argent dans l'éthylène glycol, le di-2-éthylhexylsébacate et le squalane (colonne capillaire), respectivement.

La formation de (I), observée par Germain, a donc été confirmée, bien que dans toutes nos expériences, cette réaction inattendue fut comparativement de moindre importance. Ce transfert d'hydrogène très lent est apparemment particulièrement sensible à des petites variations des conditions expérimentales.

Par alcoolyse de la phase « catalyseur », Germain et coll. ([1]) ont réussi à démontrer la formation simultanée des dimères du méthylcyclopentadiène. On sait que la déshydrogénation des cyclopentènes en cyclopentadiènes sur catalyseurs métalliques ou oxydes ne se fait qu'avec de faibles rendements ([5]). Il semble donc y avoir beaucoup d'intérêt à éclaircir le mécanisme de la catalyse responsable du transfert d'hydrogène, accompagnant l'isomérisation du méthyl-1-cyclopentène en présence de benzylsodium.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

([1]) J. E. Germain, L. Bassery et R. Maurel, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 560.

([2]) H. Pines et H. E. Eschinazi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6314.

([3]) J. Shabtai et E. Gil-Av, *Tetrahedron Letters*, 9, 1964, p. 467.

([4]) Référence ([3]), Table I, note *b*. Un autoclave construit en acier inoxydable, sans jacquette de verre, a été employé dans toutes nos expériences.

([5]) *Voir*, par exemple, A. V. Grosse, J. C. Morrell et S. M. Mavity, *Ind. Eng. Chem.*, 32, 1940, p. 309; A. F. Plate et M. I. Butaev, *J. Gen. Chem.* (U. S. S. R.), 16, 1946, p. 805; *C. A.*, 41, 1947, p. 1622.

(*The Daniel Sieff Research Institute,*
The Weizmann Institute of Science, Rehovoth, Israël.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosages polarovoltriques de diacides organiques en solution dans le N, N-diméthylformamide. Effets de réactif titrant et de sel dans la détermination des deux acidités.*

Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois**, **Pierre-Camille Lacaze**, Mme **Michèle Marie de Ficquelmont** et Mlle **Annick Guihaumé**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude des dosages polarovoltriques de diacides organiques dans le N, N-diméthylformamide (DMF) à l'aide d'électrodes de platine polarisées et par l'emploi de réactifs titrants basiques organiques (méthylate de sodium et hydroxyde de tétrabutylammonium), en présence ou non de perchlorate de sodium, permet de retenir parmi les nombreux cas rencontrés, quatre types fondamentaux de courbes de dosages.

L'identification des différentes variations de potentiel de la courbe de titrage de l'acide maléique par le méthylate de sodium a été effectuée à partir des réseaux de courbes voltammétriques, étudiés par ailleurs en fonction de l'état d'avancement de la réaction de neutralisation.

Les signaux électriques ainsi définis sont décrits comme des transitions de potentiel entre ces différents réseaux à l'aide d'une nouvelle symbolique caractérisant l'électrode indicatrice et la nature de la transition.

Tous les résultats de dosages dont il est fait état dans cette Note ont été obtenus à l'aide de la méthode polarovoltrique [(1), (2), (3)], mais contrairement aux dosages antérieurs des acides (4) et des amines (5), les deux électrodes de platine sont dissymétriques et constituées par une microélectrode tournante et une électrode fixe de grande surface. (La première est un fil de platine de 8/10 de millimètre de diamètre et de 5 mm de long, qui tourne à 1000 t/mn; la seconde est une grille de platine irridié à 10 %, également cylindrique, et coaxiale à la première, de 2 cm de diamètre et de 1,2 cm de hauteur.)

La tension imposée entre ces électrodes est égale à 3 V, la résistance en série dans le circuit d'électrolyse a pour valeur 0,5 MΩ.

Le circuit électrique ainsi déterminé correspondrait, selon une classification récente (6), à celui de la « bipotentiométrie à intensité variable ». Cette méthode a été proposée plus simplement sous le nom de polarovoltrie [(7), (8)].

1. *Courbe de dosage de l'acide maléique. Notation symbolique.* — La courbe de dosage de l'acide maléique représentée sur la figure 1, a été obtenue en utilisant l'*électrode tournante comme cathode.* Le diacide est à la concentration 10^{-2} M dans 40 ml de DMF, en présence de $NaClO_4$ 0,5 N, et le réactif MeONa (méthylate de sodium) est en solution dans le mélange benzène méthanol (10 volumes de benzène pour 1 volume de méthanol).

Les deux acidités sont indiquées par deux sauts de potentiel de signes opposés : le premier, correspondant à $Z = 1/2$ est supérieur à 1 V, le deuxième pour $Z = 1$ est de l'ordre de 800 mV (Z représente ici le degré d'avancement de la réaction de neutralisation, c'est-à-dire le rapport de la concentration de réactif titrant versé à la concentration d'acide à titrer).

La première variation de potentiel, indépendante du réactif titrant utilisé, correspond à une transition de potentiel de la cathode, qui passe du potentiel de réduction des ions H^+ à celui du solvant ([9]).

Afin de rappeler que c'est la cathode (C) qui est indicatrice, et que le saut de potentiel E_C est dû à la transition des vagues de réduction de H^+ à celles du solvant S, nous conviendrons de désigner cette variation de potentiel par la notation $E_C^{H^+ \to S}$.

Le deuxième saut de potentiel, pour $Z = 1$, qui correspond à une diminution de potentiel anodique, dû à l'apparition d'un excès de réactif titrant en solution, a été noté symboliquement $E_A^{S \to OH^-}$ afin de rappeler l'évolution du potentiel de l'anode, de la courbe d'oxydation du solvant à celle du réactif titrant.

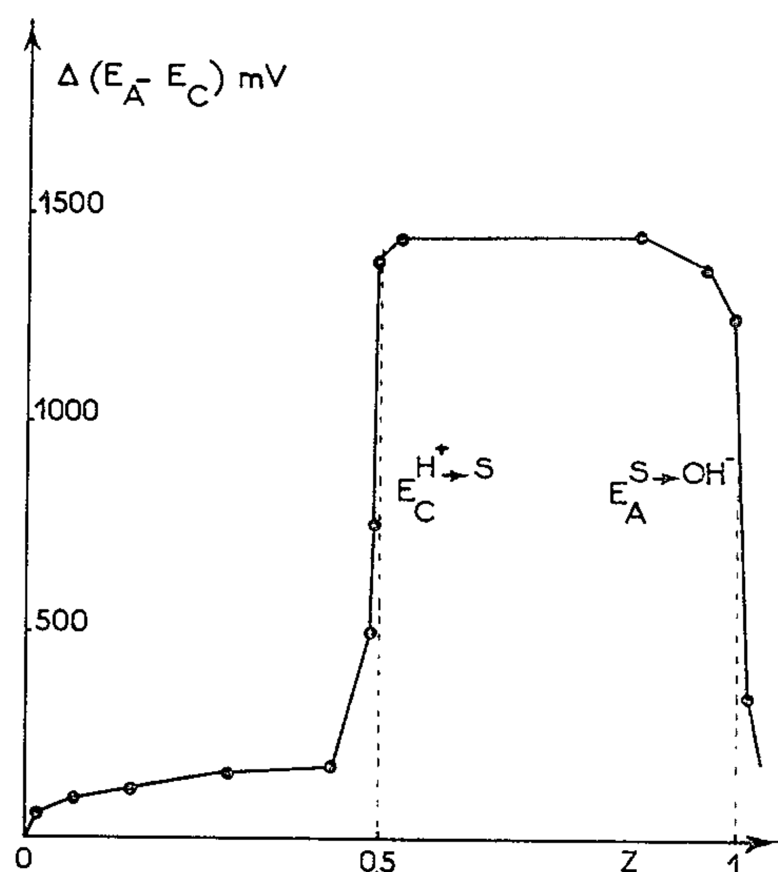


Fig. 1.

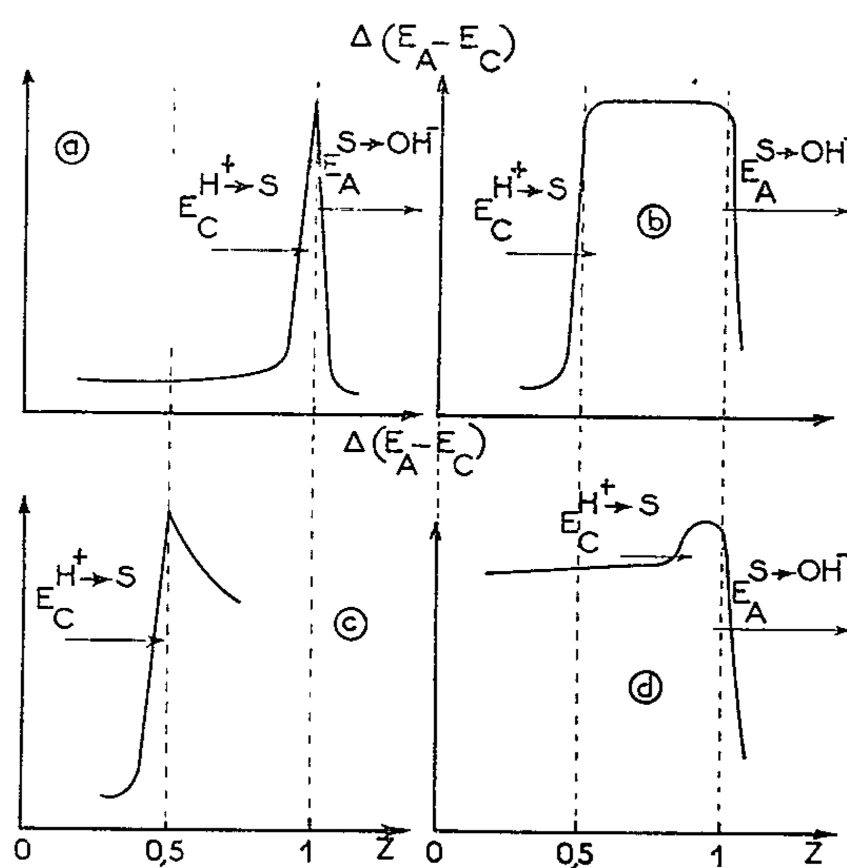


Fig. 2.

Cette courbe, dont l'étude détaillée est donnée par ailleurs ([9]), correspond au cas idéal de dosage des deux acidités, et permet d'interpréter les différentes formes de courbes de dosages des autres diacides.

2. *Effets de réactif titrant et de sel sur la morphologie des courbes de dosages de différents diacides organiques.* — Nous ne considérerons dans ce qui suit que les modifications apportées aux courbes de dosages pour $Z = 1/2$ et $Z = 1$, c'est-à-dire uniquement les variations de potentiel correspondant à la détermination de chaque acidité.

Les résultats de dosages de cinq diacides organiques choisis dans les séries aliphatique saturée (malonique, succinique, adipique), éthylénique (maléique et fumarique) et aromatique (*o*-phtalique), sont rassemblés dans le tableau suivant.

Ils ont été obtenus à l'aide de réactifs titrants TBA OH (hydroxyde de tétrabutylamonium), et MeONa. Les diacides sont dissous dans le DMF pur ou dans le DMF additionné de $NaClO_4$ 0,5 N. Les deux acidités sont

numérotées 1 et 2, les signes + ou — indiquent que la détermination par la base correspondante est possible ou non.

	DMF.				DMF + $NaClO_4$ 0,5 N.			
	TBA OH.		MeONa.		TBA OH.		MeONa.	
Acidités...........	1.	2.	1.	2.	1.	2.	1.	2.
Malonique............	+	—	—	+	—	+	+	+
Succinique...........	+	+	—	+	—	+	—	+
Adipique.............	—	+	—	+	—	+	—	+
o-phtalique...........	+	—	+	+	+	+	+	+
Maléique...........	+	—	+	+	+	+	+	+
Fumarique..........	—	+	—	+	—	+	—	+

Les résultats du tableau, obtenus en utilisant *l'électrode tournante comme anode*, appellent les remarques suivantes :

1° Avec le réactif titrant MeONa, on dose toujours la seconde acidité, alors qu'avec le réactif titrant TBA OH, on peut doser soit la première, soit l'ensemble des deux acidités.

2° Le perchlorate de sodium a pour effet de rendre possible le dosage de la somme des deux acidités pour tous les diacides et pour les deux réactifs titrants, et de supprimer le signal de la première acidité, sauf pour les acides maléique et *o*-phtalique.

3° A l'exception des acides adipique et fumarique, il est toujours possible par le choix des conditions expérimentales de doser les deux acidités.

En correspondance avec les résultats du tableau précédent, les formes de courbes polarovoltriques de ces dosages, contrairement aux courbes en S de la potentiométrie classique, sont fort diverses.

Cependant, si l'on ne tient plus compte des variations secondaires de potentiel, propres à chaque diacide, il apparaît qu'on peut toutes les ramener à quatre types de courbes fondamentales, représentées sur la figure 2.

La courbe *a*, en forme de V renversé, très aigu, correspond au cas où les deux acidités sont équivalentes, et fortement ionisées; le signal $E_C^{H^+ \to S}$ se produit pour $Z = 1$, ainsi que le signal $E_A^{S \to OH^-}$; c'est le cas de l'acide fumarique en présence de $NaClO_4$, dosé par le réactif MeONa ou TBA OH.

La courbe *b* correspond à un diacide dont la première acidité est fortement ionisée, alors que la deuxième est trop peu dissociée pour pouvoir donner un signal électrique. Ceci explique que le signal $E_C^{H^+ \to S}$ se produit pour $Z = 1/2$, alors que le signal $E_A^{S \to OH^-}$ continue d'avoir lieu pour $Z = 1$. Ce type de courbe est obtenu dans le cas des acides malonique, *o*-phtalique et maléique, dans les conditions indiquées dans le tableau.

Dans le cas *c*, nous n'avons plus que le signal $E_C^{H+\to S}$ pour Z = 1/2, la deuxième acidité est trop faible pour être neutralisée par le réactif titrant, et le signal de celui-ci apparaît dès Z = 1/2, comme cela se produit pour les acides malonique, *o*-phtalique et maléique, titrés par TBA OH.

Enfin dans le dernier cas *d*, les deux acidités sont équivalentes et peu dissociées, ce qui explique que le signal $E_C^{H-\to S}$ soit faible et n'apparaisse que pour Z = 1. On ne dose plus que la somme des deux acidités, comme dans le cas *a*.

Ces derniers résultats montrent que l'étude polarovoltrique des diacides organiques en solution dans le DMF, fait apparaître pour des conditions chimiques et électriques identiques, une grande diversité de la morphologie des courbes de dosages.

Ainsi, par l'apport d'un sel tel que le perchlorate de sodium ou par le choix du réactif titrant, dont l'interprétation est donnée par ailleurs [10], certains signaux qui n'apparaissent pas initialement peuvent être suscités.

Dans l'ensemble, ces sauts de potentiel sont élevés (entre 0,4 et 1 V), et par suite ils facilitent la réalisation de dosages automatiques.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) J. E. Dubois, M. R. F. Ashworth et W. Walisch, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1452.
(2) J. E. Dubois et W. Walisch, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1161.
(3) J. E. Dubois et W. Walisch, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1289.
(4) A. Guilhaumé, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1960.
(5) J. E. Dubois et P. C. Lacaze, *Comptes rendus*, 252 1961, p. 748.
(6) P. Delahay, G. Charlot et H. A. Laitinien, *J. Electroanal. Chem.*, 1, 1959-1960, p. 425.
(7) W. Walisch, *Chim. Anal.*, 1957, p. 63.
(8) J. E. Dubois, *Mises au point de Chimie analytique pure et appliquée et d'analyses bromatologiques* (J. A. Gautier), 5e série, Masson, Paris, 1957, p. 135-159.
(9) J. E. Dubois et P. C. Lacaze (sous presse).
(10) J. E. Dubois et P. C. Lacaze (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie organique physique
de la Faculté des Sciences de Paris,
1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'hydrolyse du chlorure basique* $AlCl_3$, $4Al(OH)_3$, $7{,}5H_2O$. Note (*) de Mmes **Léone Walter-Lévy** et **Hélène Breuil**, présentée par M. Paul Pascal.

L'hydrolyse du chlorure basique $AlCl_3$, $4Al(OH)_3$, $7{,}5\,H_2O$ [1] a été réalisée à 25° en mettant en œuvre des quantités d'eau variées, de 0,5 à 6 l, pour 1 g de sel et en suivant la réaction en fonction du temps par mesures de conductivité et de pH.

Le mélange d'eau et de sel était contenu dans un ballon placé dans un thermostat réglé à 25°, muni d'un agitateur mécanique et d'une cellule de mesure de conductivité. Les pH ont été déterminés à l'extérieur du ballon. Après séparation des liqueurs mères, par centrifugation ou passage sur filtre de très faible porosité, certains résidus d'hydrolyse ont été lavés à l'alcool et séchés à l'air. Les solutions et les phases solides ont été analysées chimiquement [1]. Par ailleurs, les résidus d'hydrolyse lavés ou pressés entre papiers filtres ont fait l'objet de röntgénogrammes.

Les courbes représentant la conductivité et le pH en fonction du temps, reproduites sur les figures 1 et 2, montrent que l'hydrolyse se produit en trois étapes. La fin de la première correspond à un maximum de la conductivité et à un minimum du pH qui ont lieu au bout de 10 à 20 mn. Le deuxième stade se termine par un minimum de la conductivité et un maximum du pH qui se produisent après une durée variant de 1 h 45 mn à 6 h 30 mn suivant la dilution. Les courbes tendent ensuite vers des paliers qui marqueraient la fin de l'hydrolyse, atteinte au bout de deux mois dans le cas des concentrations les plus faibles.

La vitesse des trois réactions croît avec les quantités d'eau mises en œuvre. Aux très fortes dilutions, elle devient trop élevée pour permettre la séparation des phases solides.

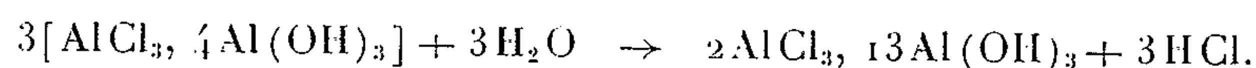
Les étapes de l'hydrolyse ne sont nettement marquées que si les quantités d'eau introduites sont supérieures à 0,5 l pour 1 g de sel. Toutefois pour cette proportion, le radiogramme correspondant au maximum de conductivité accuse encore la présence du sel de départ à côté d'un composé de spectre caractéristique nouveau *a*; ce dernier n'apparaît seul qu'à partir de l'addition de 0,8 l d'eau. Le spectre *b* correspondant au minimum de conductivité se distingue du spectre *a* par de légères différences. En fin d'hydrolyse les diagrammes sont ceux de l'hydrargillite ou du mélange d'hydrargillite et de bayerite.

Les analyses des phases solides prélevées au maximum, au minimum et à la fin des courbes ont permis d'interpréter les trois stades de l'hydrolyse.

La moyenne de 10 analyses relatives au maximum de conductivité, correspondant aux mélanges de 0,8 à 2 l d'eau et de 1 g de sel, conduit aux

rapports stœchiométriques $Cl/Al = 0{,}399 \pm 0{,}018$ et $H_2O/Al = 2{,}56 \pm 0{,}15$, c'est-à-dire à la formule $2\,AlCl_3$, $13\,Al(OH)_3$, $19 \pm 3\,H_2O$, pour laquelle les rapports théoriques seraient 0,400 et 2,566.

Les analyses de la solution indiquent la présence d'ions Cl^- à l'exclusion d'ion Al^{+++}. La première réaction d'hydrolyse, abstraction faite des molécules d'eau entrant dans la constitution des solides, peut donc se formuler



$$3[AlCl_3,\ 4\,Al(OH)_3] + 3\,H_2O \rightarrow 2\,AlCl_3,\ 13\,Al(OH)_3 + 3\,HCl.$$

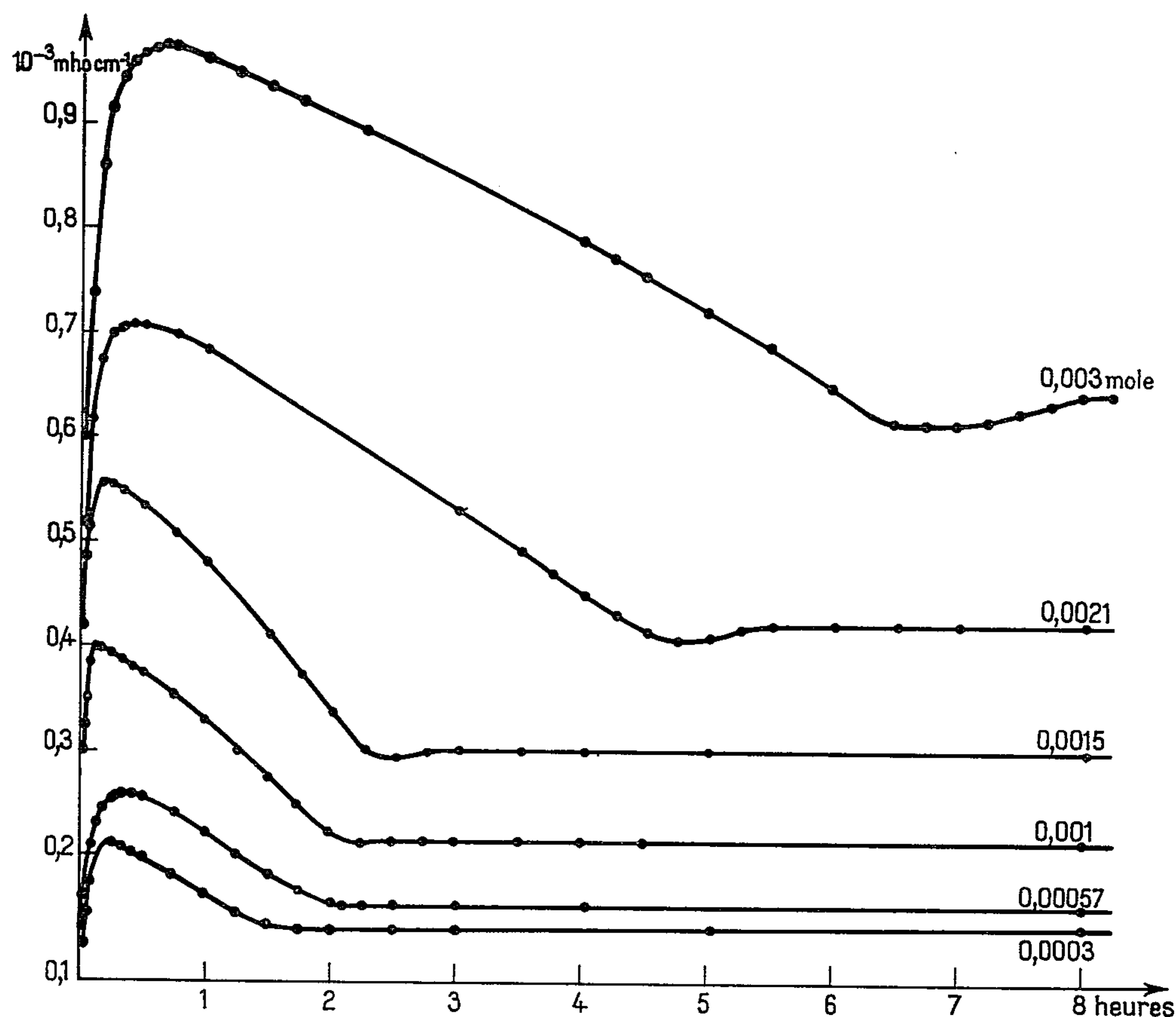


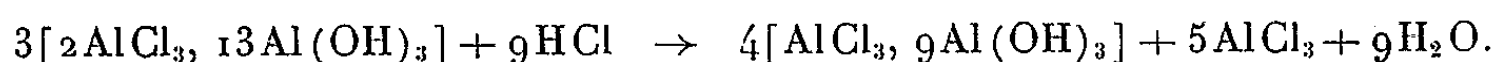
Fig. 1. — Courbes de conductivité en fonction du temps, relatives à l'hydrolyse de 0,0003 à 0,003 mole de sel initial dans 1 l d'eau soit de 1 g du chlorure basique de départ dans 575 à 5 750 ml.

Les valeurs de la teneur en acide chlorhydrique de la solution et du pH évaluées d'après cette formule sont en assez bonne concordance avec les valeurs expérimentales, en particulier pour le mélange de 1 l d'eau et de 1 g de sel les valeurs calculées sont respectivement égales à 0,00172 mole/l et 3,24 et les valeurs trouvées à 0,00173 et 3,04.

En ce qui concerne la deuxième réaction, les analyses chimiques de sept résidus d'hydrolyse intéressant les additions de 1 à 3 l d'eau pour 1 g de sel donnent les rapports $Cl/Al = 0{,}304 \pm 0{,}007$ et $H_2O/Al = 2{,}65 \pm 0{,}3$.

Ceux-ci sont sensiblement égaux aux valeurs théoriques 0,300 et 2,60 correspondant à la formule $AlCl_3$, $9Al(OH)_3$, $12,5 \pm 2H_2O$.

L'analyse des solutions accuse un rapport Cl/Al très peu différent de 3, l'acide chlorhydrique libéré par la première réaction a donc été neutralisé, ce qui concorde avec le fait que le pH s'est élevé notablement. La réaction globale peut se formuler



$$3[2AlCl_3, 13Al(OH)_3] + 9HCl \rightarrow 4[AlCl_3, 9Al(OH)_3] + 5AlCl_3 + 9H_2O.$$

Cette écriture est justifiée par le bilan des teneurs en chlore et en aluminium des solutions. Pour le mélange de 1 g de sel dans 1 l d'eau par exemple, les teneurs théoriques en chlore et en aluminium s'élèvent à 0,00297 et 0,00096, les teneurs expérimentales à 0,00270 et 0,00085.

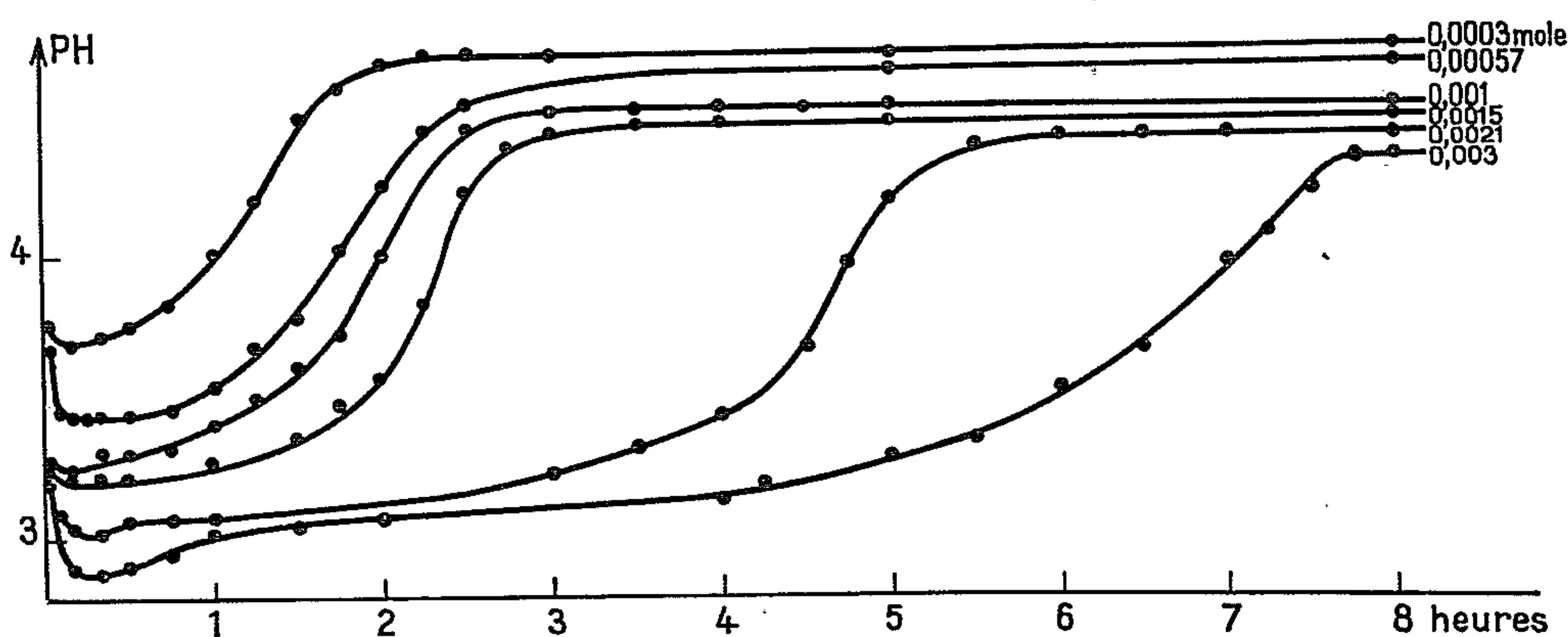
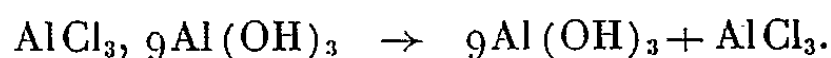


Fig. 2. — Courbes de pH en fonction du temps, relatives à l'hydrolyse de 0,0003 à 0,003 mole de sel initial dans 1 l d'eau.

Le troisième stade de l'hydrolyse aboutissant à l'alumine, on peut écrire



$$AlCl_3, 9Al(OH)_3 \rightarrow 9Al(OH)_3 + AlCl_3.$$

L'examen röntgénographique montre que l'hydroxyde d'aluminium se présente sous forme d'hydrargillite pure dans les solutions les moins diluées, la bayerite apparaît ensuite et l'intensité de son spectre croît progressivement aux dépens de celle du spectre de l'hydrargillite quand la dilution augmente.

Les équidistances réticulaires des sels *a* et *b* et les intensités correspondantes sont groupées en un tableau qui accuse leurs étroites ressemblances [2]. Il faut donc admettre un isomorphisme des deux sels basiques, qu'on peut écrire $Al_{30}Cl_{12}(OH)_{78}(H_2O)_{38\pm5}$ et $Al_{30}Cl_9(OH)_{81}(H_2O)_{38\pm5}$.

A 50 et 75°, l'hydrolyse du chlorure $AlCl_3$, $4Al(OH)_3$, $7,5\ H_2O$ donne encore les deux sels basiques de spectre *a* et *b*, mais la pseudoboehmite apparaît avant les termes finaux de l'hydrolyse, hydrargillite ou mélange de celle-ci et de bayerite. Les vitesses de réaction sont accélérées ; pour le mélange de 1 g de sel et de 50 ml d'eau, par exemple, la fin de la réaction est déjà obtenue au bout de 2 mois et demi à 50°, 2 mois à 75°.

Spectre *a*.	Spectre *b*.	Spectre *a*.	Spectre *b*.	Spectre *a*.	Spectre *b*.	Spectre *a*.	Spectre *b*.
8,91 FF	8,97 FF	2,830 fff	2,837 fff	1,941 fff	1,937 fff	1,466 ff	
8,54 F	8,57 F	2,725 f	2,725 f	1,920 fff	1,918 fff	1,450 fff	1,455 fff
6,240 ff	6.250 ff	2,705 F	2.708 F	1,897 fff	1,897 fff	1,444 fff	1,443 fff
6,121 ff	6,143 ff	2.668 fff	2,656 fff	1,873 fff	1,881 fff	1,431 m	1,427 m
5,160 ff	5,158 ff	2,639 fff	2,610 fff	1,864 fff	1,866 fff	1,418 ff	1,414 ff
5,067 f	5,103 f	2,578 fff	2.579 fff	1,823 fff	1,820 fff	1,408 fff	1,404 fff
4,862 ff	4,845 ff	2,534 f	2,527 f	1.800 ff	1,805 ff	1,393 m	1,392 m
4,457 f	4,485 f	2,490 fff	2,497 fff	1,783 f	1,791 ff	1,381 fff	
4,278 f	4.290 f	2,464 fff	2,476 fff	1,750 fff	1,749 fff	1,372 fff	
3,984 ff	4.002 ff	2.432 ff	2,424 ff	1,724 ff	1,726 ff	1,359 fff	
3,927 ff	3,940 ff	2,408 fff	2.411 fff	1,701 fff	1,707 fff	1,341 fff	1,338 fff
3,658 ff	3,666 ff	2,388 ff	2.386 ff	1,682 f	1,682 f	1,334 fff	
3,597 ff	3.622 ff	2,350 fff	2,346 fff	1,650 ff	1,649 ff	1,317 f	1,315 f
3,437 fff	3.444 fff	2,320 ff	2,318 ff	1,639 fff	1,639 ff	1.304 ff	1,304 ff
3.354 ff	3,366 ff	2,277 fff	2,276 fff	1,625 ff	1,625 ff	1,289 ff	1,288 ff
3,287 ff	3.300 ff	2,247 fff	2,253 fff	1,608 ff	1,615 ff	1,276 ff	1,279 ff
3,196 f	3,200 ff	2.188 f	2,191 f	1,581 fff	1,597 fff	1,263 fff	1,263 fff
	3,180 fff	2,174 fff	2.158 fff	1,565 fff	1,563 fff	1,250 fff	1,250 fff
3,120 fff	3,127 fff	2,112 f	2,118 f	1.553 f	1,550 f	1,240 fff	1,242 fff
3,066 ff	3,067 ff	2,071 ff	2,077 ff	1,532 f	1,536 ff	1,232 fff	1,230 fff
3,046 fff	3.050 fff	2,038 m	2,032 m	1,522 f	1,522 f	1,219 fff	1,219 fff
2,996 fff	2.991 fff	2,012 fff	2,011 fff	1,500 ff	1,500 ff	1,206 ff	1,207 ff
2,963 m	2.963 m	1,986 ff	1,984 ff	1,486 fff	1,490 fff	1,158 ff	1,159 ff
2,864 fff	2,868 fff	1,956 m	1,965 m	1,477 fff	1,474 fff		

Ainsi, par immersion dans un grand excès d'eau, le chlorure $AlCl_3$, $4Al(OH)_3$, 7,5 H_2O est très rapidement transformé en un sel de formule $2AlCl_3$, $13Al(OH)_3$, $19 \pm 3H_2O$, de réseau cristallin différent. Ce composé, évoluant ensuite plus lentement, conduit au sel plus basique $AlCl_3$, $9Al(OH)_3$, $12{,}5 \pm 2H_2O$ par remplacement isomorphique des chlores par les hydroxyles. L'hydrolyse aboutit en définitive à l'alumine sous forme d'hydrargillite ou de mélange d'hydrargillite et de bayerite selon la dilution.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2510.

(2) Les différences très faibles de certaines équidistances correspondent à des déplacements de raies très sensibles à l'œil.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Caen.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Détermination cryoscopique de la structure en solution des carbonates complexes de terres rares.* Note (*) de Mlle **Francine Fromage** et M. **Jacques Faucherre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont montré, à l'aide de mesures cryoscopiques, que les carbonates complexes d'erbium, de thullium et d'ytterbium répondent en solution à la formule générale $[M(CO_3)_4]^{5-}$.

La solubilité des nitrates de terres rares $M(NO_3)_3$ dans des solutions de carbonate de potassium augmente progressivement du lanthane au lutétium et devient suffisante dans le cas des éléments lourds pour permettre d'étudier la structure en solution de leurs carbonates complexes par cryoscopie, selon une méthode que nous avons préconisée antérieurement [(1), (5)].

Nous avons opéré sur les mélanges suivants :



$$20\ \text{ml KHCO}_3\ 1\ \text{M} + 10\ \text{ml KOH}\ 1\ \text{M} + x\ \text{ml M(NO}_3)_3\ 1\ \text{M},$$

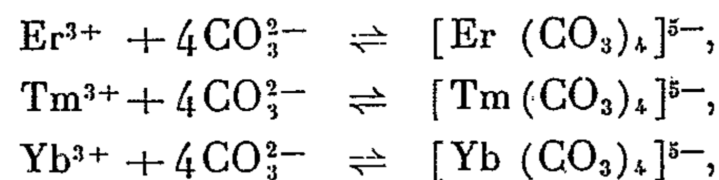
le tout étant ramené à 50 ml et l'abaissement cryoscopique Δt mesuré en présence de 10 g KNO_3 cristallisé. Lorsque le pH varie au cours du titrage, les valeurs de Δt_0 sont corrigées comme dans le cas des carbonatobéryllates (1). Δt_0 extrapolé à l'origine sur les courbes $\Delta t = f[x\,\text{ml}\ M(NO_3)_3]$ est égal à 0,80°C,

$$K_0 = \frac{\Delta t_0}{C} = \frac{0,80}{0,04} = 20,0 \qquad \text{et} \qquad \frac{\Delta t_0 - \Delta t}{c} = K_0 \times n.$$

La détermination expérimentale de $(\Delta t_0 - \Delta t/c)$ permet de déduire n, qui représente la variation du nombre de particules lors de la formation du complexe.

Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau I.

D'après ces résultats appliqués à l'équation précédente on voit que la variation du nombre de particules est systématiquement $n = 3$. Les équations de formation des complexes s'écrivent donc :



$$Er^{3+} + 4CO_3^{2-} \rightleftharpoons [Er(CO_3)_4]^{5-},$$
$$Tm^{3+} + 4CO_3^{2-} \rightleftharpoons [Tm(CO_3)_4]^{5-},$$
$$Yb^{3+} + 4CO_3^{2-} \rightleftharpoons [Yb(CO_3)_4]^{5-},$$

où quatre ions $CO_3^{=}$ fournissent un ion complexe, ce qui correspond bien à une variation du nombre de particules en solutions de $4 - 1 = 3$. Ces formules de constitution sont conformes aux résultats déjà obtenus pour les carbonates complexes des éléments légers [(2), (3), (4)] et de scandium (5), mais elles sont en contradiction avec la formule $[Er(CO_3)_3]^{3-}$ proposée pour l'erbium à l'aide d'une autre méthode (4). Cette dernière formule conduirait à une valeur hypothétique de $(\Delta t_0 - \Delta t)/c$ égale

TABLEAU I.

M^{3+}.	x ml $M(NO_3)_3$ 1 M.	C ions-g M^{3+} pour 100 g de solvant.	Δt moyen (°C).	pH.	Δt_0 corrigé.	$\frac{\Delta t_0 - \Delta t}{c}$.
	o	o	Extrapolé : 0,80 ; Exp. : $0,80_5$	9,80	0,80	–
Er^{3+}	0,25	$0,50.10^{-3}$	$0,77_5$	9,73	0,80	50,0
	0,50	1,00 »	$0,73_5$	9,69	$0,79_5$	60,0
	0,75	1,50 »	0,70	9,62	0,79	60,0
	1,00	2,00 »	$0,66_5$	9,57	$0,78_5$	60,0
	1,25	2,50 »	0,64	9,49	0,78	56,0
	1,50	3,00 »	0,62	9,46	$0,77_5$	Précipité
Tm^{3+}	0,25	$0,50.10^{-3}$	0,77	9,73	0,80	60,00
	0,50	1,00 »	$0,73_5$	9,68	$0,79_5$	60,00
	0,75	1,50 »	$0,69_5$	9,64	0,79	63,3
	1,00	2,00 »	$0,66_5$	9,57	$0,78_5$	60,0
	1,25	2,50 »	$0,61_5$	9,50	0,78	66,0
	1,50	3,00 »	$0,60_5$	9,44	$0,77_5$	Trouble
Yb^{3+}	0,25	$0,50.10^{-3}$	0,77	9,73	0,80	60,0
	0,50	1,00 »	$0,73_5$	9,68	$0,79_5$	60,0
	0,75	1,50 »	$0,69_5$	9,64	0,79	63,3
	1,00	2,00 »	$0,66_5$	9,57	$0,78_5$	60,0
	1,25	2,50 »	0,62	9,50	0,78	64,0
	1,50	3,00 »	0,59	9,43	$0,77_5$	61,6
	1,75	3,50 »	$0,56_5$	9,35	$0,76_5$	Précipité

à $20,0 \times 2 = 40,0$ qui est incompatible avec nos résultats expérimentaux. On peut vérifier, en effet, sur le tableau précédent que la précision expérimentale de la méthode est largement suffisante pour qu'il n'y ait pas d'ambiguïté possible entre $n = 2$ et $n = 3$.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) J. FAUCHERRE et F. FROMAGE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1964, p. 1244.
(2) N. S. POLUENTOV et L. I. KONONENKO, *Zh. neorg. Khim. S. S. S. R.*, 8, 1961, p. 837.
(3) J. S. SCHERRY et J. A. MARINSKY, *Inorg. Chem.*, 2, n° 5, 1963, p. 957.
(4) R. D. FRIDMAN et N. V. DOLGASHOVA, *Zh. neorg. Khim. S. S. S. R.*, 9, 1964, p. 623.
(5) F. FROMAGE et J. FAUCHERRE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4043.

(*Laboratoire de chimie minérale, Faculté des Sciences, 3, rue Vautier-le-Noir, Reims, Marne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la production de dimères par électrolyse de différents organométalliques.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Morgat** et **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note, les auteurs ont appliqué l'électrolyse de certains composés organométalliques, tels que magnésiens, lithiens, cadmiens, zinciques, à l'obtention de dimères aliphatiques, aryliques, terpéniques.

Parmi les procédés utilisés pour la production de radicaux libres (dissociation thermique, photolyse) les réactions par transfert d'électrons telles que l'électrolyse, permettent d'obtenir avec une grande facilité des dimères; la réaction de Kolbe, l'électrolyse des réactifs de Grignard (1) en sont des exemples.

Dans ce présent travail, nous avons appliqué ce procédé à la préparation de composés organiques dimères, par électrolyse de magnésiens, et nous l'avons généralisé à d'autres composés organométalliques, tels que les organolithiens, les organocadmiens et les organozinciques. Pour les organométalliques les auteurs admettent l'existence d'une rupture ionique du type :



$$RMgX \rightleftharpoons R^- + MgX^+.$$

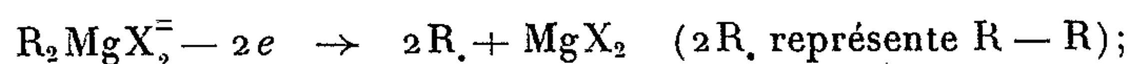
Dans le cas particulier des organomagnésiens, on peut avoir la série de réactions suivantes :

a. A la cathode :



$$Mg^{++} + 2e \rightarrow Mg^0,$$

à l'anode :



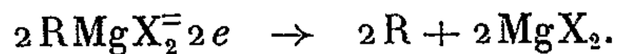
$$R_2MgX_2^{=} - 2e \rightarrow 2R_{.} + MgX_2 \quad (2R_{.} \text{ représente } R - R);$$

b. A la cathode :



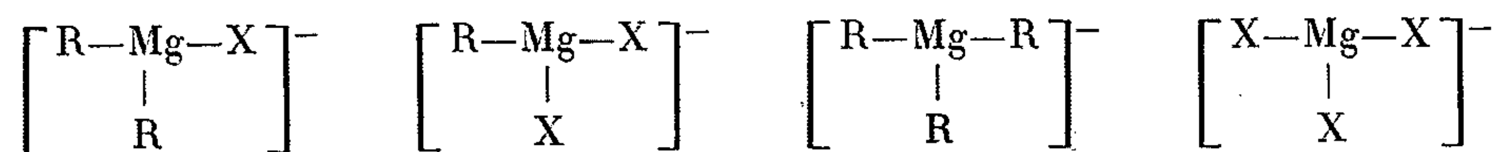
$$2RMg^+ + 2e \rightarrow Mg^0 + R_2Mg,$$

à l'anode :



$$2RMgX_2^{=} 2e \rightarrow 2R + 2MgX_2.$$

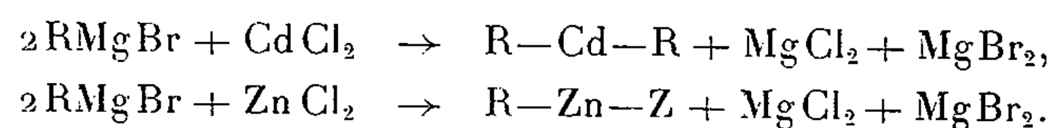
Le cation est fortement solvaté par le solvant, et se trouve coordiné avec plusieurs molécules. L'anion est coordiné avec une molécule électro-acceptrice contenant un atome de Mg^- et l'on peut avoir les ions suivants :



$$\begin{bmatrix} R-Mg-X \\ | \\ R \end{bmatrix}^- \quad \begin{bmatrix} R-Mg-X \\ | \\ X \end{bmatrix}^- \quad \begin{bmatrix} R-Mg-R \\ | \\ R \end{bmatrix}^- \quad \begin{bmatrix} X-Mg-X \\ | \\ X \end{bmatrix}^-$$

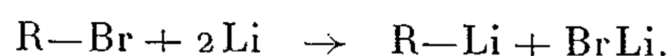
Notons, en outre, la décharge de l'ion halogène (Cl^-, Br^-). D'après Kharasch (2), les radicaux libres ainsi produits peuvent provoquer des réactions secondaires par attaque du solvant, et à côté de la réaction de dimérisation, on observe la production de carbures d'hydrogène et d'alcools.

Les composés organométalliques sont préparés par les méthodes classiques; les organocadmiens, organozinciques sont obtenus par réaction d'échange avec les organomagnésiens correspondants :



$$2\,RMgBr + CdCl_2 \rightarrow R{-}Cd{-}R + MgCl_2 + MgBr_2,$$
$$2\,RMgBr + ZnCl_2 \rightarrow R{-}Zn{-}Z + MgCl_2 + MgBr_2.$$

Les organolithiens proviennent de l'action du lithium sur les dérivés halogénés :



$$R{-}Br + 2\,Li \rightarrow R{-}Li + BrLi.$$

Les quantités mises en œuvre sont de l'ordre de 0,3 mole. Nous avons utilisé le mode opératoire suivant : les organométalliques sont siphonnés dans la cellule à électrolyse au moyen de l'azote sous une très légère pression. L'azote barbote pendant toute la durée de l'électrolyse afin d'agiter l'électrolyte et de protéger l'organométallique de l'air et de l'humidité. Les différences de potentiel et les intensités sont très variables et dépendent de la nature et de la composition de l'électrolyte (1 à 300 V sous 1 à 60 mA).

Certains facteurs ont une grande influence sur la réaction. La production de radicaux libres est d'autant plus importante que la densité de courant est plus élevée; comme celle-ci est en général faible, il y a intérêt, pour obvier à cet inconvénient d'augmenter la surface des électrodes; mais leur nature influe peu sur le rendement. Nous avons utilisé des cathodes en platine, acier inoxydable, fer cadmié; l'anode est en mercure, ce qui permet d'éliminer le métal sous forme d'amalgame. La concentration de l'organométallique doit être aussi grande que possible afin d'éviter l'effet frein du solvant. La production de radicaux libres est proportionnelle à la durée de l'expérience.

Le courant est fourni par un redresseur à cellules de sélénium et filtré. La réaction terminée on hydrolyse par une solution très diluée d'acide acétique, on décante, sèche et distille. Les dimères obtenus sont identifiés par leurs constantes physicochimiques (microanalyse, É, F, spectres infrarouges — mesurés dans les mêmes conditions de solvant et de concentration, le monomère et le dimère diffèrent par les coefficients d'absorption de certaines bandes).

Nous avons ainsi obtenu :

Organomagnésiens. — 1° Le diphényle, à partir du bromure de phénylmagnésium avec un rendement de 55 %. Litt., F 69-71°; trouvé, F 70°. Analyse : $C_{12}H_{10}$, calculé %, C 93,50; H 6,50; trouvé %, C 93,48; H 6,49.

2° Le dibornyle à partir du chlorhydrate de pinène magnésium avec un rendement de 20 %. Litt., F 84-87°; trouvé, F 84°. Spectre infrarouge dimère. Analyse : $C_{20}H_{34}$, calculé %, C 87,59; H 12,47; trouvé %, C 87,53; H 12,43.

3° Le dicyclohexyle à partir du bromure de cyclohexyle magnésium avec un rendement de 53 %. Litt., É 233-238°; trouvé, $É_{17}$ 110°. Spectre

infrarouge dimère. Analyse : $C_{12}H_{22}$, calculé %, C 86,74; H 13,26; trouvé %, C 86,76; H 13,24.

4° Le diméthyl-1.1′ diisopropyl-4.4′ dicyclohexyle à partir du bromure de menthyl-magnésium avec un rendement de 48 %. Litt., $É_{21}$ 185-186°; trouvé, $É_{21}$ 183-186°. Spectre infrarouge dimère. Analyse : $C_{20}H_{40}$, calculé %, C 85,71; H 14,29; trouvé %, C 85,68; H 14,27.

5° Le 1.1′-dinaphtyle à partir de l'α-bromonaphtalène-magnésium avec un rendement de 43 %. Litt., F 158-160°; trouvé, F 160°. Spectre infrarouge dimère. Analyse : $C_{20}H_{14}$, calculé %, C 86,64; H 13,36; trouvé %, C 86,59; H 13,35.

Organolithiens. — 1° Le diphényle à partir du phényl-lithium avec un rendement de 50-60 %. Litt., F 69-71°; trouvé, F 70°. Analyse : $C_{12}H_{10}$, calculé %, C 93,50; H 6,50; trouvé %, C 93,47; H 6,46.

2° Le 1.1′-dinaphtyle à partir de l'α-bromonaphtyl lithium avec un rendement de 48 %. Litt., F 158-160°; trouvé, 159-160°. Spectre infrarouge dimère. Analyse : $C_{20}H_{34}$, calculé %, C 86,64; H 13,36; trouvé %, C 86,62; H 13,31.

3° Le diméthyl-1.1′ diisopropyl-4.4′ dicyclohexyle à partir du menthyl-lithium avec un rendement de 48-50 %. Litt., É 185-186°; trouvé, É 185°. Spectre infrarouge dimère. Analyse : $C_{20}—H_{40}$, calculé %, C 85,71; H 14,29; trouvé %, C 85,67; H 14,30.

4° Le dibutyle ou octane à partir du butyl-lithium avec un rendement de 44 %. Litt., É 126°,5; trouvé, É 125-126°. Spectre infrarouge dimère. Analyse : C_8H_{18}, calculé %, C 84,21; H 15,78; trouvé %, C 84,15; H 15,76.

5° Le dicyclohexyle à partir du cyclohexyl lithium avec un rendement de 50 %. Litt., É 233-238°; trouvé, $É_{23}$ 125°. Analyse : $C_{12}H_{22}$, calculé %, C 86,76; H 13,26; trouvé %, C 86,74; H 13,28.

6° Nous n'avons pas obtenu du dibornyle à partir du bornyl-lithium.

Organozinciques. — Le diphényle à partir du diphényl-zinc avec un rendement de 60 %. Litt., F 69-71°; trouvé, F 69-71°. Analyse : $C_{12}H_{10}$, calculé %, C 93-50; H 6,50; trouvé %, C 93,47; H 6,49.

Organocadmiens. — Le diphényle à partir du diphényl-cadmium avec un rendement de 60 %. Litt., F 69-71°; trouvé, 70°. Analyse : $C_{12}H_{10}$, calculé %, C 93-50; H 6,50; trouvé %, C 93-46; H 6,51.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) W. Evans et R. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2865.

(2) W. A. Waters, *Vistas in Free Radicals Chemistry*, p. 124-129 (Ouvrage consacré aux œuvres de Kharasch).

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

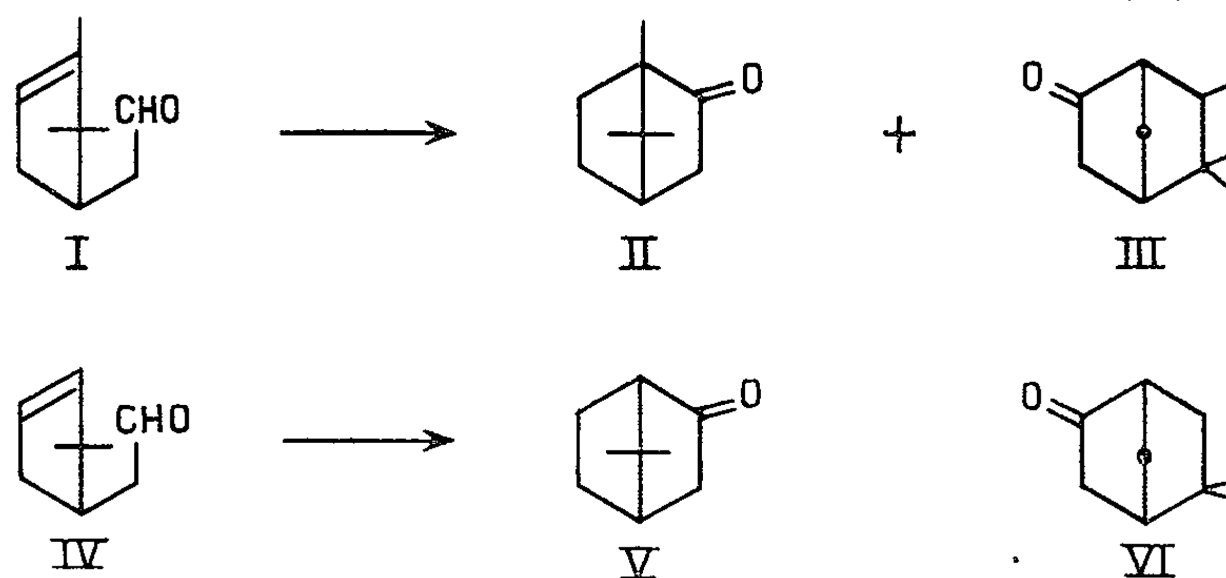
CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisations radicalaires d'aldéhydes terpéniques.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Monthéard**, présentée par M. Marcel Delépine.

En présence de peroxydes organiques, l'aldéhyde apocampholénique, le citronellal, le citral se cyclisent respectivement en α-fenchocamphorone, menthones et pipéritone. L'action, déjà étudiée, de la lumière ultraviolette sur le citronellal et le citral conduit à des cyclisations différentes.

On connaît peu de réactions radicalaires cyclisantes d'aldéhydes. En 1930 M. T. Bogert et T. Hasselstroem [1] signalent la formation d'isopulégol (VIII) à partir du citronellal (VII); la structure de l'alcool obtenu a d'ailleurs été récemment contestée [2]. Le citral irradié [3] se transforme en un mélange de deux aldéhydes, les photocitrals A et B [(XIII) et (XIV)]. En utilisant les peroxydes organiques comme source de radicaux libres, l'aldéhyde α-campholénique (I) se cyclise [4] en donnant du camphre (II) à côté de traces de dihydrocamphénone (III); et des aldéhydes aromatiques [5] se cyclisent partiellement en cétones avec des rendements variables, à plus haute température.

Nous avons étudié quelques cas de cyclisation en série terpénique.

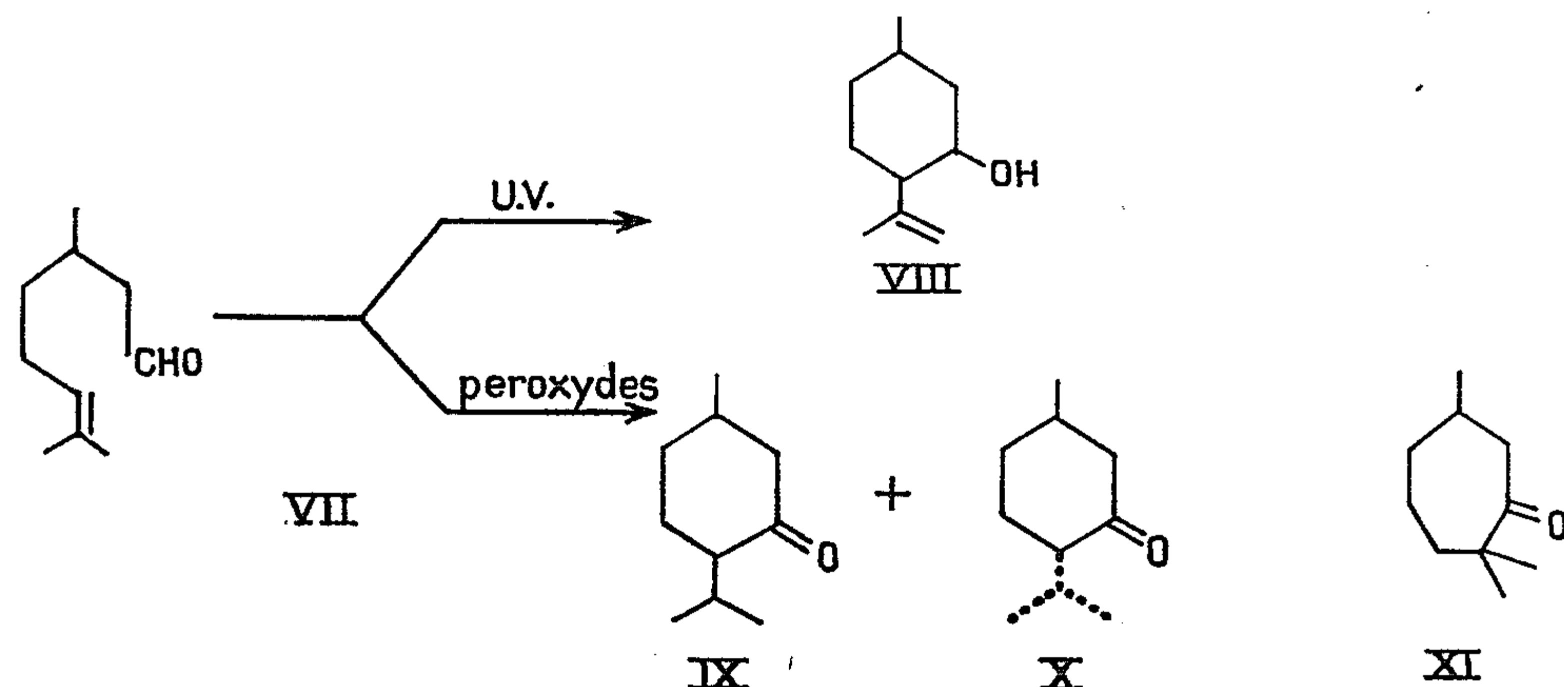
1. En présence de peroxyde d'acétyle, l'aldéhyde apocampholénique [6], (IV) se cyclise en α-fenchocamphorone ou apocamphre (V).



Le mélange récupéré (50 % du produit initial) présente deux pics d'égale importance en chromatographie gazeuse sur colonne de silicone. La spectrographie infrarouge indique deux pics de carbonyles 1720 cm^{-1} (aldéhyde) et 1740 cm^{-1} (cyclopentanone). Le mélange réduit par l'hydrure de lithium et d'aluminium est chromatographié sur colonne d'alumine : on élue successivement l'apoisobornéol ou α-fenchoisocamphorol (*p*-nitrobenzoate, fusion et fusion du mélange avec un échantillon authentique [7], 99°. Analyse : $C_{16}H_{19}O_4N$ = 289,32, calculé %, C 66,42; H 6,62; N 1,84; trouvé %, C 66,32; H 6,75; N 4,76) et l'alcool apocampholénique [*p*-nitrobenzoate, fusion et fusion du mélange avec un échantillon authentique [8], 63°].

Nous n'avons pas caractérisé l'alcool correspondant à la β-fenchocamphorone (VI).

2. Avec le citronellal (VII) il y a formation possible de cyclohexanones (IX) et (X) ou de cycloheptanone (XI).

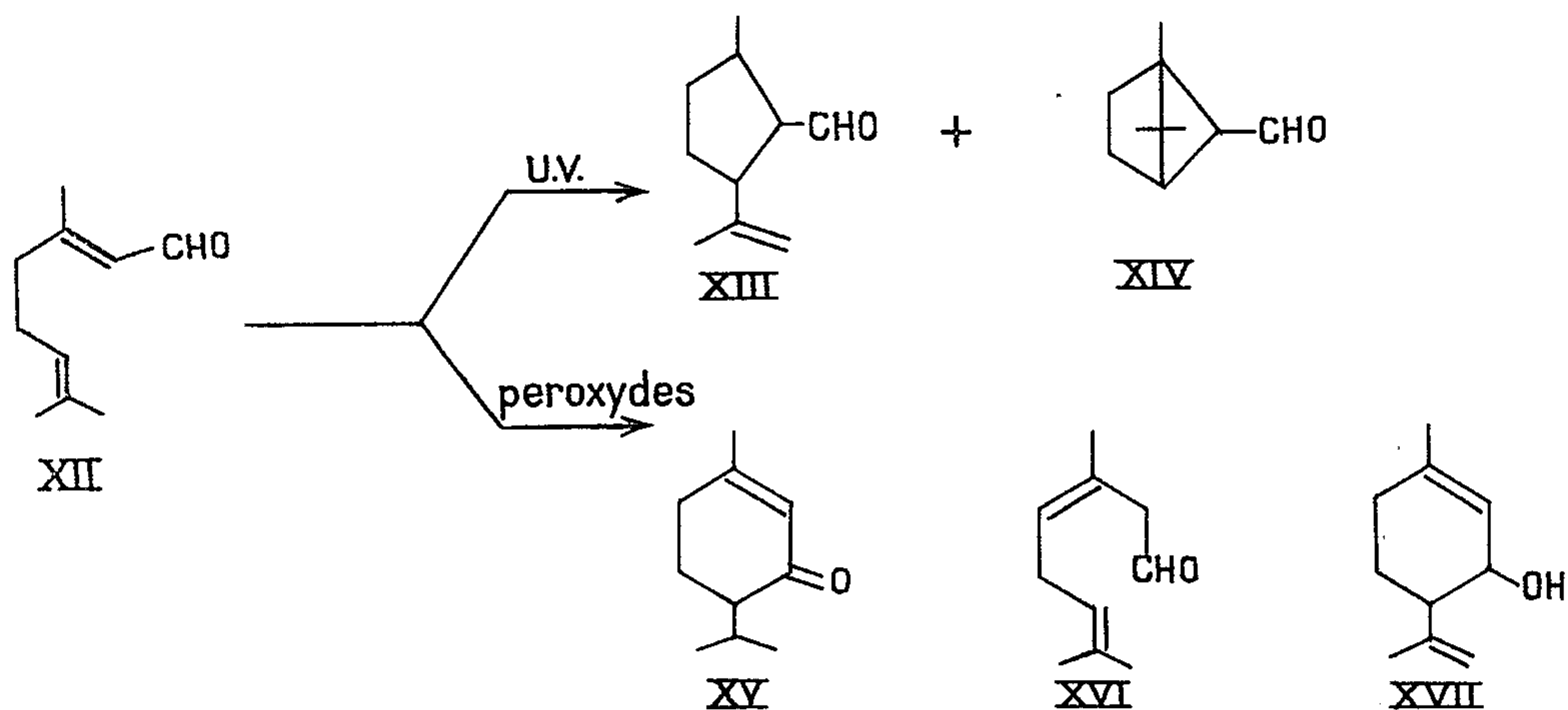


La réaction radicalaire du citronellal a donné uniquement des cyclohexanones : mélange de menthone (IX) et d'isomenthone (X).

Le mélange réactionnel récupéré (80 % du produit de départ) présente trois pics en chromatographie gazeuse sur colonne de polyéthylène-glycol correspondant au citronellal (25 %), à la menthone (50 %) et à l'isomenthone (25 %) (l'isomenthone est obtenue par hydrogénation de la pipéritone). L'oxydation chromique du mélange transforme le citronellal en acide, qu'on sépare aisément des menthones (spectre infrarouge C=O à 1710 cm^{-1}), semicarbazone, F 187°. Analyse : $C_{11}H_{21}ON_3 = 211,30$, calculé %, C 62,52; H 10,02; N 19,89; trouvé %, C 62,56; H 9,91; N 19,62.

3. L'irradiation du citral (XII) [3] donne les photocitrals A et B (XIII) et (XIV) par cyclisation radicalaire intramoléculaire entre les deux doubles liaisons.

Les résultats étant totalement différents de ceux observés dans l'irradiation du citronellal, il était intéressant d'étudier le comportement du citral en présence de peroxydes [60 % de forme *trans*, 40 % de forme *cis* d'après le spectre de résonance magnétique nucléaire [12]].



Si l'on utilise la même technique que pour le citronellal (introduction du peroxyde d'acétyle par petites quantités à intervalles réguliers dans une solution de citral à 10 % dans l'hexane à l'ébullition), il n'y pratiquement pas de réaction. Nous avons élevé la température de réaction en utilisant le peroxyde de ditertiobutyle ([13]) qui se décompose vers 140°. Si l'on introduit le peroxyde (16 mmoles) goutte à goutte, en 24 h dans le citral (100 mmoles) chauffé sans solvant à 140°, on a très peu de cyclisation en pipéritone. Par contre en chauffant 100 mmoles de citral avec 11 mmoles de DTBP pendant 12 h, en rajoutant alors 5 mmoles de DTBP et laissant 12 h nous avons 33 % de pipéritone (XV) dans le mélange récupéré.

La concentration initiale en radicaux libres semble donc une condition très importante. En effet si l'on porte à l'ébullition 100 mmoles de citral dans 200 ml d'hexane, et si l'on introduit 16 mmoles de peroxyde d'acétyle en deux fois on obtient 25 % de pipéritone dans le mélange récupéré.

Identification de la pipéritone. — *a.* Avec le DTBP à 140° nous avons deux réactions concurrentes : la cyclisation radicalaire en pipéritone et les diverses transformations thermiques ([9]) du citral en isocitral (XVI) et isopipériténols (XVII). Le mélange récupéré (65 % du produit initial) présente en infrarouge une bande alcool (3 450 cm^{-1}) et deux bandes carbonyles (1720 et 1660 cm^{-1}). Le chromatogramme du mélange présente quatre pics : le dernier se superpose à celui de la pipéritone, les trois autres à ceux d'un mélange obtenu par chauffage du citral à 140°. Les fractions aldéhydiques (citral et isocitral) sont éliminées en préparant les acides β-naphtocinchoniniques ([10]). Il ne reste plus que deux pics dans le chromatogramme et les bandes correspondant à un hydroxyle et à un carbonyle conjugué à une double liaison dans le spectre infrarouge. On sépare l'alcool de la cétone par chromatographie sur plaques d'alumine. La pipéritone est identifiée par comparaison avec un échantillon authentique [spectres infrarouges, dinitro-2.4 phénylhydrazones, fusion et fusion du mélange = 117° ([11])].

b. Le mélange récupéré (50 % du produit de départ) après réaction avec le peroxyde d'acétyle est élué comme un mélange de citral (1er pic) et de pipéritone (2e pic). La pipéritone représente 25 % du produit récupéré.

Conclusion. — Les cyclisations radicalaires du citronellal et du citral conduisent exclusivement à des cycles à 6 atomes de carbone. La concentration initiale en radicaux libres joue un rôle important et nous pensons appliquer cette remarque à d'autres exemples d'aldéhydes dont la stéréochimie serait peu favorable à une cyclisation.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

([1]) M. T. Bogert et T. Hasselstroem, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 4093.
([2]) *Advances in Organic Chemistry*, Interscience Publishers, New-York, 2, 1960, p. 378.

([3]) R. C. Cookson, J. Hudec, S. A. Knight et B. D. R. Whitear, *Tetrahedron*, 19, 1963, p. 1955.

([4]) R. Dulou, Y. Chrétien-Bessière et H. Desalbres, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 603.

([5]) W. H. Urry, D. T. Trecher et H. D. Hartzler, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1163.

([6]) R. Dulou, Y. Chrétien-Bessière et J.-P. Monthéard, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3374.

([7]) Y. Chrétien-Bessière et J.-P. Monthéard, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 937.

([8]) Y. Chrétien-Bessière, H. Desalbres et J.-P. Monthéard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 2546.

([9]) G. Ohloff, *Tetrahedron letters*, 11, 1960, p. 10.

([10]) O. Doebner, *Berichte*, 27, 1894, p. 352.

([11]) W. Kuhn et H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 36, 1953, p. 161.

([12]) P. B. Venuto et A. R. Day, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2735.

([13]) Nous l'appellerons DTBP par la suite.

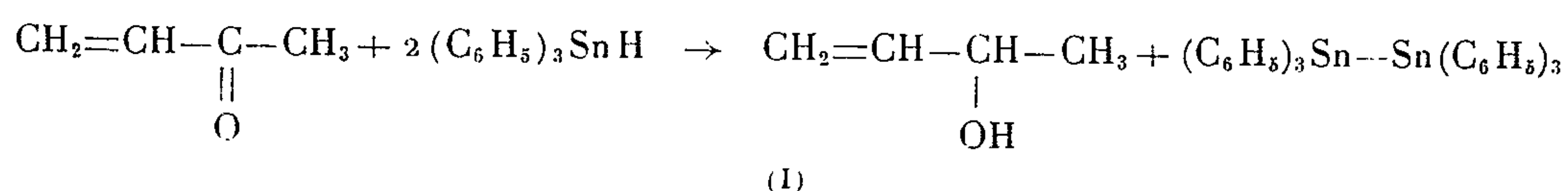
(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions d'hydrogénostannanes avec les systèmes conjugués : cas d'une cétone α-éthylénique.* Note (*) de MM. **Michel Pereyre** et **Jacques Valade**, présentée par M. Marcel Delépine.

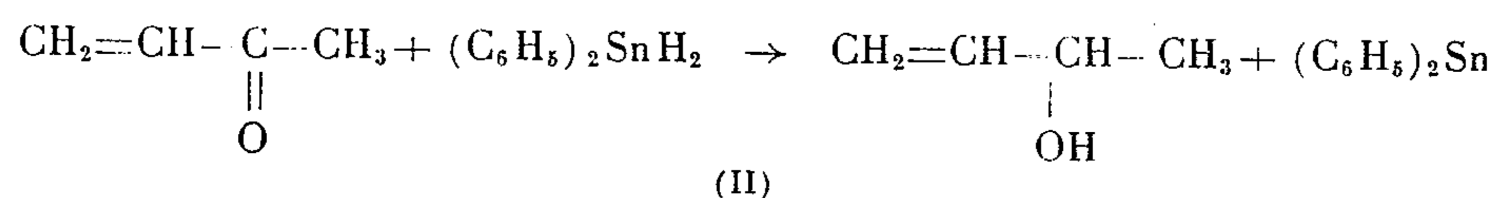
La réaction des hydrogénostannanes sur l'oxyde de mésityle intervient aux bornes 1-4 du système insaturé. Dans le cas du triphénylstannane, on met en évidence la méthylisobutylcétone : la réaction équivaut à une hydrogénation sélective de la liaison éthylénique. Pour le tributylstannane, on isole le dérivé stannique d'addition 1-4 dont la structure est démontrée par étude spectrale; le produit de réduction existe également mais en faible pourcentage dans les conditions expérimentales utilisées.

Les hydrogénostannanes réagissent sur les molécules non saturées, en particulier carbures éthyléniques et acétyléniques, cétones et aldéhydes [(1) à (5)]. Deux possibilités de réaction s'offrent dans le cas du groupement carbonyle [(6), (7)]. Nous étudions l'action des stannanes sur des molécules polyinsaturées comme les cétones et aldéhydes éthyléniques. Nous avons montré que les deux insaturations dans les cétones γ-éthyléniques sont assez éloignées pour réagir chacune pour leur propre compte (8).

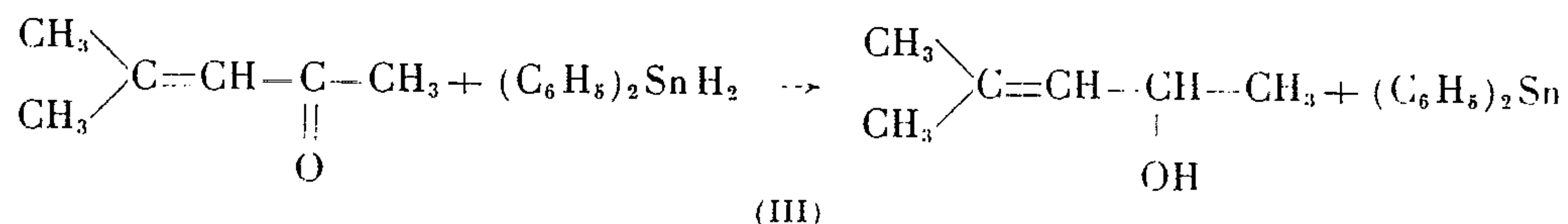
Nous rapportons ici des résultats relatifs aux cétones éthyléniques conjuguées. Quelques réactions concernant ces cétones, sont signalées dans la littérature [(4), (9), (10)] :



$$CH_2{=}CH{-}C({=}O){-}CH_3 + 2\,(C_6H_5)_3SnH \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH(OH){-}CH_3 + (C_6H_5)_3Sn{-}Sn(C_6H_5)_3 \quad (I)$$

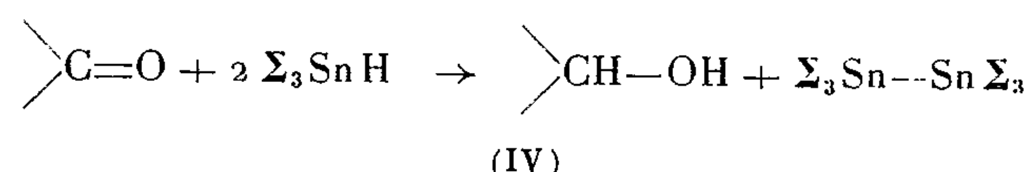


$$CH_2{=}CH{-}C({=}O){-}CH_3 + (C_6H_5)_2SnH_2 \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH(OH){-}CH_3 + (C_6H_5)_2Sn \quad (II)$$



$$(CH_3)_2C{=}CH{-}C({=}O){-}CH_3 + (C_6H_5)_2SnH_2 \rightarrow (CH_3)_2C{=}CH{-}CH(OH){-}CH_3 + (C_6H_5)_2Sn \quad (III)$$

Les auteurs observent donc une réduction du carbonyle qui conduit à un alcool α-éthylénique selon l'équation (IV) :

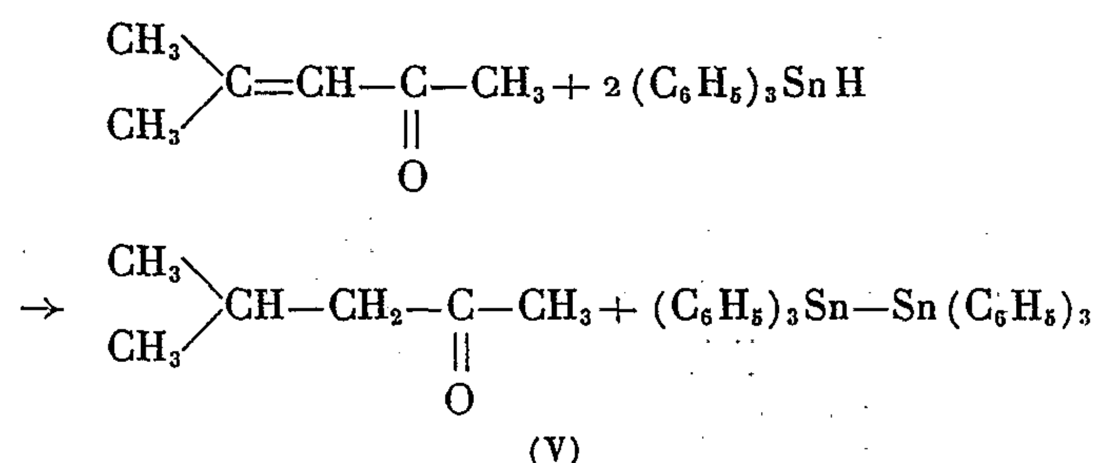


$$>C{=}O + 2\,\Sigma_3SnH \rightarrow\ >CH{-}OH + \Sigma_3Sn{-}Sn\Sigma_3 \quad (IV)$$

Nous envisagerons successivement ici les réactions du triphényl- et du tributylstannane avec l'oxyde de mésityle. Cette cétone, méthyl-4 pentène-3

one-2, est habituellement accompagnée de son isomère β-éthylénique, méthyl-4 pentène-4 one-2 (environ 10 %) : nous l'avons isolée à l'état pur par chromatographie en phase gazeuse préparative.

Cas du triphénylstannane. — Contrairement à ce que les résultats antérieurs permettaient d'attendre, nous n'avons pas obtenu le méthyl-4 pentène-3 ol-2. Nous observons avec un rendement quantitatif, par simple chauffage des réactifs en présence, la formation de méthylisobutylcétone et d'hexaphényldistannane :



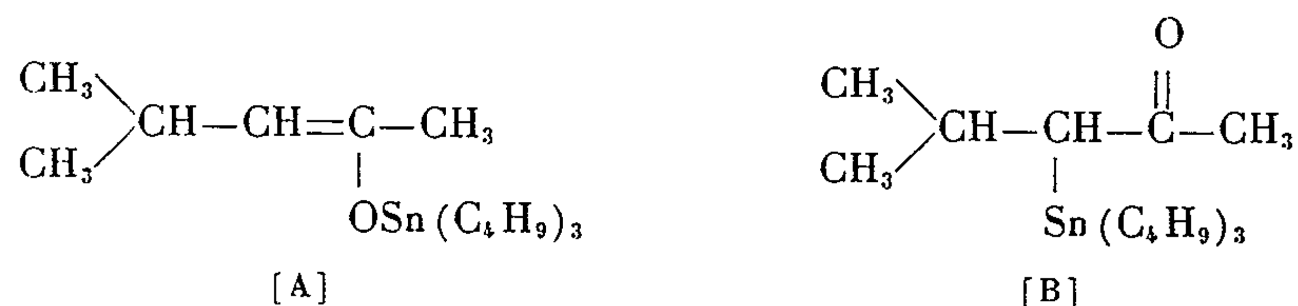
Il s'agit donc globalement d'une hydrogénation sélective de la double liaison de l'oxyde de mésityle. A notre connaissance, aucune réduction directe de liaison éthylénique par l'intermédiaire des hydrogénostannanes n'a été signalée.

Cependant, malgré les apparences, il nous semble peu probable que la réaction (V) en soit le premier exemple. Il est vraisemblable en effet, par analogie avec le tributylstannane qui s'additionne sur l'oxyde de mésityle en 1-4 comme nous le montrons plus bas, que le triphénylstannane réagit également aux extrémités du système conjugué. Comme on le sait, on n'a jamais isolé les dérivés alcoxylés triphénylstanniques par fixation directe de $(C_6H_5)_3SnH$ sur les cétones [(4), (5)], par conséquent, il est normal d'isoler la cétone qui correspond à l'énol formé au cours de la réaction 1-4.

Cas du tributylstannane. — Afin de favoriser la formation d'un chaînon Sn—O—C, nous avons soumis les réactifs au rayonnement ultraviolet (3). La réaction analogue à (V) a lieu, dans ces conditions, en très faible proportion; par contre, on isole un produit de monofixation très hydrolysable du tributylstannane sur l'oxyde de mésityle avec un rendement de l'ordre de 70 %. Ses caractéristiques sont les suivantes : $É_{0,6}$ 120-122°; n_D^{20} 1,4758; d_4^{20} 1,0803; C % calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$, 55,53; trouvé, 54,84; H % calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$, 9,77; trouvé, 9,60; Sn % calculé pour $C_{18}H_{38}OSn$, 30,59; trouvé, 30,99.

Différentes structures peuvent être envisagées pour ce dérivé. L'étude de sa réactivité chimique (produits d'hydrolyse, action des acides orga-

niques, réaction du tributylstannane lui-même) limite le choix aux deux possibilités suivantes :



La structure [A] correspondrait à la fixation 1-4 du stannane sur l'oxyde de mésityle alors que la forme [B] pourrait résulter de l'addition sur la liaison éthylénique, le groupement tributylstannique se fixant sur le carbone le moins encombré.

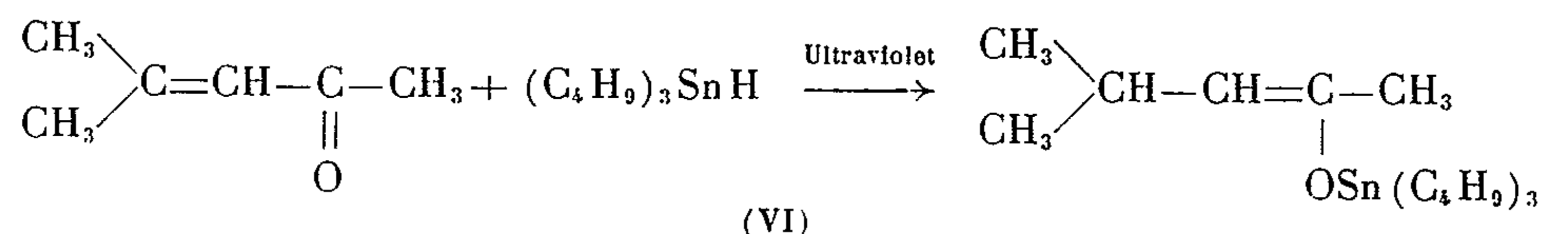
Les spectres d'absorption infrarouge et de résonance magnétique nucléaire du produit obtenu permettent de lui attribuer la structure [A].

Le spectre infrarouge présente en particulier les fréquences caractéristiques des groupements : C—H (hydrogène du carbone éthylénique), >C=C<, SnOC [attribué par analogie avec un travail récent sur les monoalcoxytrialcoylétains ([11])]. Une association moléculaire du type donneur-accepteur réalisée au moyen du chloroforme, abaisse seule la fréquence attribuée à la vibration ν_a(Sn—O—C) et reste sans effet sur la bande ν(C=C) à 1645 cm^{-1} qui ne peut par conséquent correspondre à un carbonyle.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire, présente un doublet centré à $\delta = 4{,}0.10^{-6}$ (le tétraméthylsilane étant pris comme référence interne), caractéristique d'un proton lié au carbone éthylénique (structure [A]).

D'autre part, la même structure [A] est retrouvée à partir de l'acétate d'énol de la méthylisobutylcétone, par une réaction de transestérification ([12]).

Nous pouvons donc écrire la réaction du tributylstannane sur l'oxyde de mésityle comme une fixation 1-4 selon



conduisant au (méthyl-4 pentène-2 oxy-2) tributylétain accompagnée, mais en faible proportion, de la réaction du type (V) dans nos conditions expérimentales.

En résumé, l'action des triorganostannanes sur l'oxyde de mésityle permet d'observer les produits des réactions aux bornes 1-4 du système insaturé :

— réduction dans le cas du triphénylstannane;

— réduction et addition pour le tributylstannane.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) G. J. M. Van der Kerk, J. G. A. Luijten et J. G. Noltes, *Chem. and Ind.*, 1956, p. 352.
(2) W. P. Neumann, H. Niermann et R. Sommer, *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 768.
(3) R. Calas, J. Valade et J. C. Pommier, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1450.
(4) H. G. Kuivila et O. F. Beumel Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1246.
(5) J. Valade, M. Pereyre et R. Calas, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1216.
(6) J. Valade, M. Pereyre, J. C. Pommier et R. Calas, *XIXe Congrès international de Chimie pure et appliquée*, Londres, juillet 1963, Abstracts A, p. 170.
(7) J. C. Pommier et J. Valade, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(8) M. Pereyre et J. Valade, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4785.
(9) J. G. Noltes et G. J. M. Van der Kerk, *Chem. and Ind.*, 1959, p. 294.
(10) H. G. Kuivila et O. F. Beumel Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3798.
(11) A. Marchand, J. Mendelsohn et J. Valade, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1737.
(12) J. Valade, M. Pereyre et B. Bellegarde, Résultats en cours de publication.

(*Laboratoire de Chimie organique*
de la Faculté des Sciences de Bordeaux.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles synthèses dans la série des dimères de dérivés anthracéniques monomésosubstitués.* Note (*) de

MM. **Jean-Guy Faugère** et **Raymond Calas**, présentée par M. Marcel Delépine.

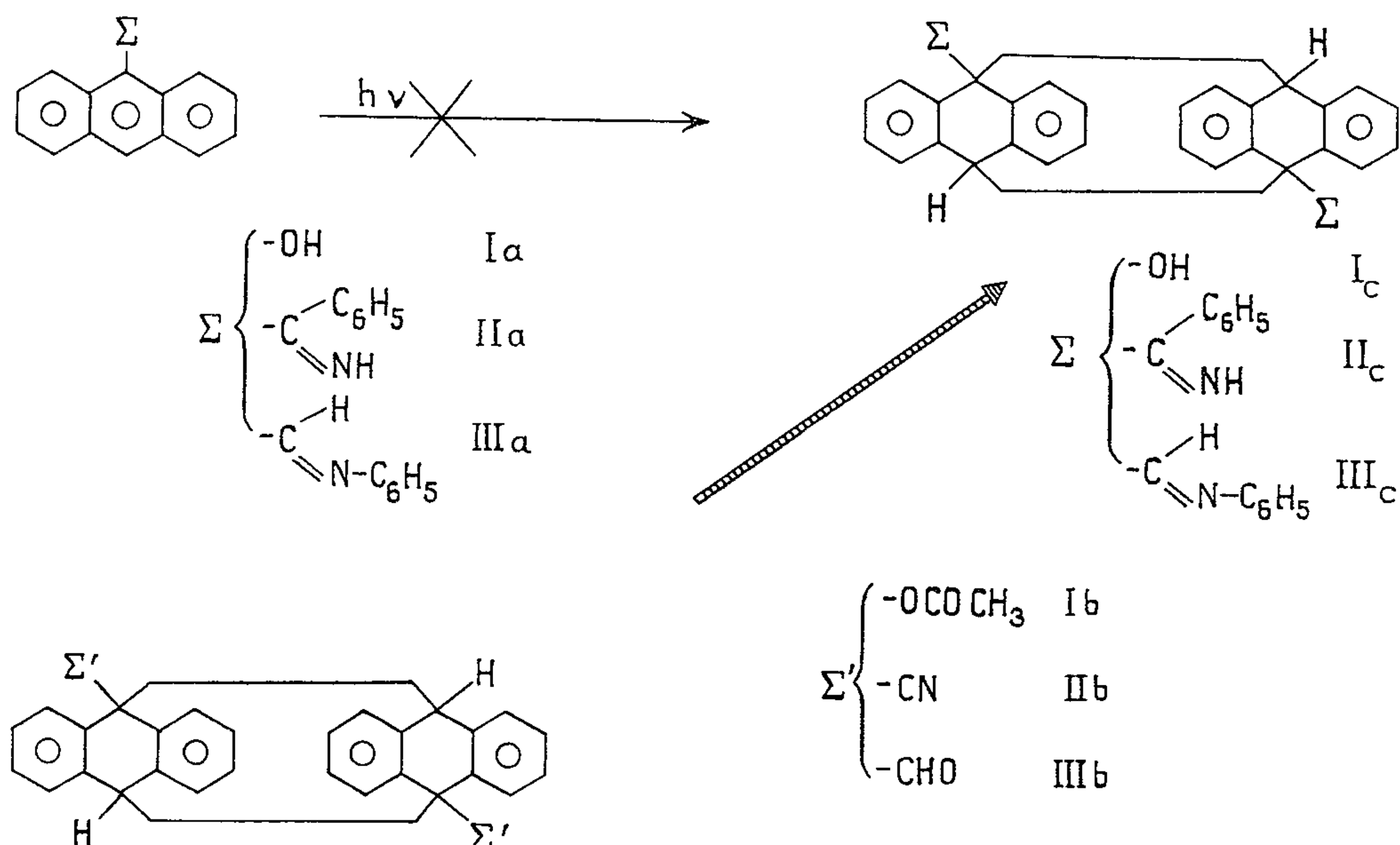
Les auteurs préparent par voie chimique trois dimères de dérivés anthracéniques monomésosubstitués, possédant la structure des photopolymères, qu'ils n'ont pu obtenir par irradiation ultraviolette des monomères.

Il est bien connu que l'anthracène et un grand nombre de ses dérivés (on en compte actuellement plus de 50) se polymérisent [(1) à (5)] en solution ou même sans solvant, sous l'influence du rayonnement ultraviolet de la lumière solaire ou d'une lampe à vapeur de mercure.

Cependant, certains dérivés ne donnent pas de photopolymère dans les conditions habituelles d'irradiation. Ce problème a été analysé en particulier par R. Calas et R. Lalande [(3), (6)] dans le cas de dérivés mésodisubstitués. Pour expliquer ce phénomène, ils ont admis l'influence prédominante de la gêne stérique (par exemple diméthyl-9.10 anthracène) et de l'effet électronique (par exemple diméthoxy-9.10 anthracène) des substituants ainsi que celle, éventuelle, de l'instabilité du dimère hypothétique (dicyano-9.10 anthracène).

Par ailleurs, l'instabilité de certains dérivés anthracéniques au rayonnement peut rendre compte de l'absence de polymérisation. Ce facteur a été mis en évidence par H. Bouas-Laurent (7) sur des dérivés halogénés (iodo-9 anthracène) ou halogénés substitués (cyano-1 bromo-10 anthracène).

Nous avons tenté en vain de polymériser les trois composés suivants : anthranol-9 (I *a*), phényl anthryl-9 méthanimine (II *a*) et N-phényl anthryl-9 méthanimine (III *a*), mais les dimères correspondants ont été



préparés par voie chimique à partir de photopolymères déjà connus et dont la structure a été déterminée [([5]), ([8])].

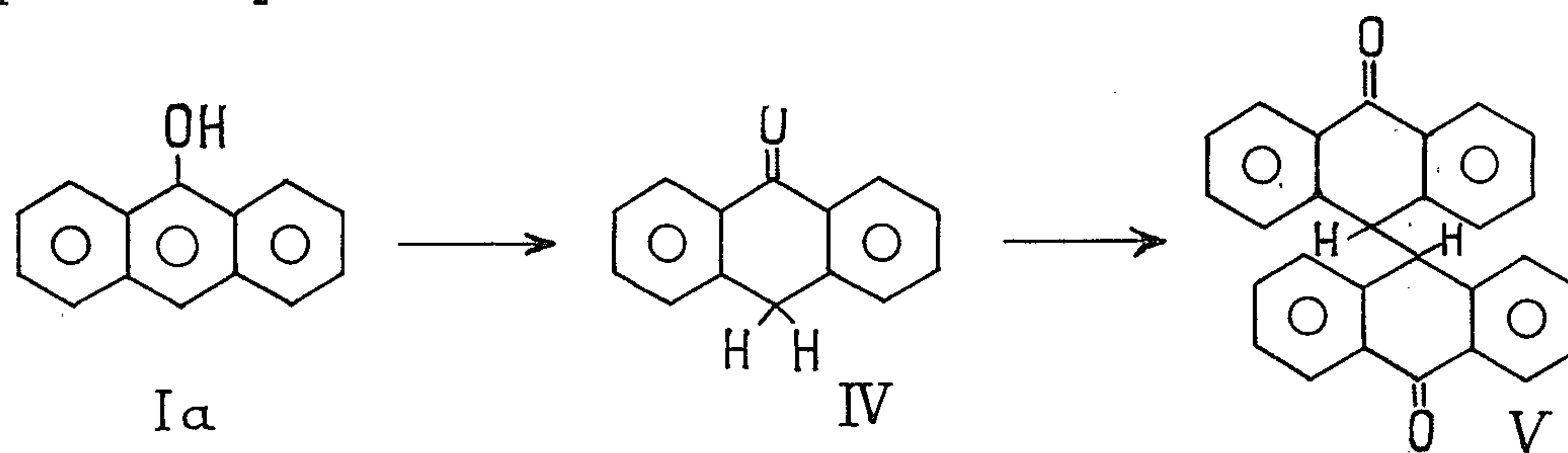
1. *Dimère de l'anthranol*-9. — 1° L'anthranol-9 (I *a*) est obtenu suivant la technique de M. Meltsner, C. Wohlsberg et H. J. Kleiner ([9]) par réduction de l'anthraquinone avec la triéthanol amine; il est jaune pâle, fluorescent et fond à 166-170°; il s'isomérise rapidement et spontanément en anthrone (IV) (F 154-155°) qui est la forme stable.

En exposant à la lumière solaire une solution benzénique d'anthrone, W. R. Orndorf et C. L. Bliss ([10]) avaient obtenu un composé blanc non fluorescent qu'ils pensaient être le photodimère de l'anthranol-9. Cependant, par chauffage ce composé ne redonnait pratiquement pas de monomère. Dès 1902, R. Padova ([11]) montrait que ce photoproduit était la dihydro-9.9′ dianthrone-10.10′ et non point le dimère de l'anthranol.

L'irradiation ultraviolette d'une solution benzénique (2 g dans 100 ml de benzène) d'anthranol-9 fraîchement préparé, pendant 8 h conduit à l'anthraquinone avec un rendement de 20 %. Mais si l'on effectue l'irradiation sous azote pendant 2 h on obtient presque quantitativement l'anthrone; celle-ci se transforme en dihydro-9.9′ dianthrone-10.10′ par irradiation prolongée. En effet, l'anthrone, soumise au rayonnement ultraviolet (5 g dans 100 ml de benzène) sous azote pendant 24 h, conduit avec un rendement de 25 % au composé (V) que nous avons caractérisé par son analyse, son point de fusion (F 275°C) et son spectre infrarouge.

Analyse : $C_{28}H_{18}O_2$, calculé %, C 87,04; H 4,66; O 8,29; trouvé %, C 86,46; H 4,79; O 8,47.

En somme, en présence d'oxygène l'anthranol s'oxyde en anthraquinone alors que sous azote il se transforme en anthrone inapte à se polymériser par les deux sommets meso.



2. Nous avons alors synthétisé le dimère de l'acétoxy-9 anthracène (I *b*) F 280° déjà connu ([2]) pour le réduire par $AlLiH_4$ dans le mélange benzène éther. On agite les réactifs dans un récipient en acier hermétiquement clos et contenant des billes d'acier; en une heure à 35°C, on obtient un produit blanc avec un rendement de 85 %, F 305° (point de décomposition instantanée) dont l'analyse correspond à celle de l'anthranol, dont le spectre infrarouge montre la présence d'une bande OH et qui, par décomposition thermique, donne l'anthrone avec un rendement presque

quantitatif; rappelons que le dimère est un dialcool ditertiaire, non tautomérisable.

Analyse : $C_{28}H_{20}O_2$, calculé %, C 86,60; H 5,16; O 8,24; trouvé %, C 86,11; H 5,17; O 8,33.

2. *Dimère de la phényl-anthryl-9 méthanimine.* — 1° La phényl-anthryl-méthanimine (II *a*) F 152° est préparée avec un bon rendement selon la méthode de W. E. Bachmann et M. C. Kloetzel ([12]) par action du benzonitrile sur le bromure d'anthryl-9 magnésium.

Quelles que soient les conditions (concentration 2 à 4 % dans l'éther, le THF ou le benzène, à sec, à 30°C ou au reflux du solvant), la cétimine résiste à la photopolymérisation et se retrouve pratiquement inaltérée même après 20 h d'irradiation.

2° Pour obtenir le dimère désiré nous avons pris comme produit de départ le dicyano-10.10′ dianthracène (II *b*) déjà préparé par R. Calas et R. Lalande ([2]). Le bromure de phénylmagnésium n'agit pas sur ce composé sans doute à cause de l'encombrement stérique du dimère et de l'organomagnésien. Mais si l'on fait réagir le phényl-lithium sur (II *b*) en suspension dans le benzène dans le pot broyeur signalé plus haut, pendant 4 h à 35° on recueille le polymère de la cétimine (II *c*) avec un rendement d'environ 25 %. La cristallisation dans les solvants organiques étant impossible (insolubilité à froid, instabilité à la chaleur) le produit (II *c*) a été purifié par l'intermédiaire du chlorhydrate d'où l'on régénère la base libre F 260°.

— Par décomposition thermique il donne la phényl-anthryl-9 méthanimine (Rdt 80 %) identifiée par l'analyse et la comparaison avec un échantillon de cétimine synthétisée directement.

Analyse : $C_{21}H_{15}N$, calculé % C 89,68; H 5 33; N 5,00; trouvé %, C 90,27; H 5,56; N 4,76.

Comme le monomère résiste à la photolyse il semble raisonnable d'admettre que la phényl-anthryl-9 méthanimine ne se polymérise pas pour des raisons déjà invoquées par R. Calas et R. Lalande ([6]) : influence des effets stérique et électronique du substituant.

3. *Dimère de la N-phényl-anthryl-9 méthanimine.* — 1° La N-phényl-anthryl-9 méthanimine (III *a*) a été préparée selon une technique classique en portant à reflux pendant 8 h un mélange d'aniline et d'anthraldéhyde (III *b*) dans l'alcool absolu (Rdt 65 %); cristallisée dans l'alcool, l'aldimine se présente sous forme de cristaux jaune d'or, F 120°.

Analyse : $C_{21}H_{15}N$, calculé %, C 89,68; H 5 33; N 5 00; trouvé %, C 90,09; H 5,35; N 5,05.

Quelles que soient les conditions d'irradiation, l'aldimine ne se polymérise pas et résiste à la photolyse comme la cétimine (II *a*).

2° Comme dans les cas précédents, le dimère sera obtenu par voie chimique ici à partir du photodimère de l'anthraldéhyde (III *b*) ([13]).

Il suffit de mettre au reflux pendant 10 h un mélange de (III *b*) (0,6 g) et d'aniline dans l'éthanol absolu. On isole 0,4 g (Rdt 50 %) de dimère de la N-phényl-anthryl-9 méthanimine (III *c*), F 250°.

Analyse : $C_{34}H_{30}N_2$, calculé %, C 89,68; H 5,33 : N 5,00; trouvé %, C 89,66; H 5,30; N 4,87.

La décomposition thermique (sous 2 mm) conduit à la N-phényl-anthryl-9 méthanimine F 120° (Rdt 90 %) identifiée par comparaison avec un échantillon préparé directement. La non-polymérisation semble être due principalement à l'effet électronique du substituant dans le monomère.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

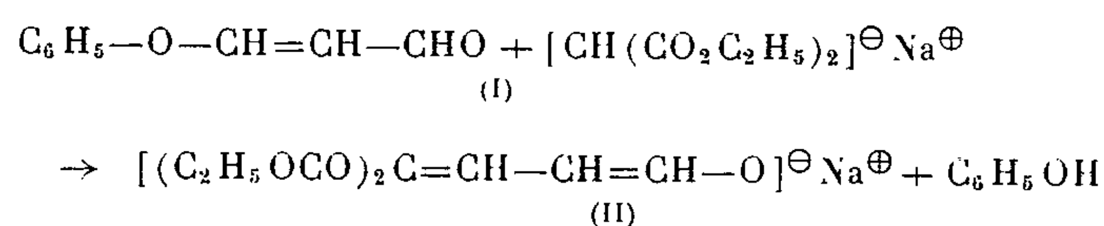
(1) R. Calas et R. Lalande, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 763.
(2) R. Lalande et R. Calas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 766.
(3) R. Calas et R. Lalande, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 770.
(4) H. Bouas-Laurent, *Thèse*, Bordeaux, 1964, p. 121.
(5) R. Calas, R. Lalande, J. G. Faugère et Mme F. Moulines, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(6) R. Calas et R. Lalande, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 144.
(7) H. Bouas-Laurent, *Thèse*, Bordeaux, 1964, p. 55, 101 et 104.
(8) R. Calas, R. Lalande et P. Mauret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 148.
(9) M. Melstner, C. Wohlsberg et H. J. Kleiner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2554.
(10) W. R. Orndorff et C. L. Bliss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 18, 1896, p. 454.
(11) R. Padova, *Ann. Chim.*, (8), 19, 1902, p. 374.
(12) W. E. Bachmann et M. C. Kloetzel, *J. org. Chem.*, 3, 1938, p. 55.
(13) A. Mustafa, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 1034.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensation de la β-phénoxyacroléine avec les dérivés sodés de composés à « méthylène actif »*. Note (*) de MM. **René Gélin** et **Daniel Makula**, présentée par M. Marcel Delépine.

La β-phénoxyacroléine $C_6H_5—O—CH=CH—CHO$, se condense sur les dérivés sodés des composés à méthylène actif, pour donner de nouveaux dérivés sodés stables, solubles dans l'eau sans décomposition, dont nous avons étudié la structure et les propriétés.

En faisant tomber la β-phénoxyacroléine (I) dans une solution alcoolique de malonate d'éthyle sodé, il précipite quantitativement au bout de quelques minutes un dérivé sodé solide jaune (II) qui est filtré et lavé à l'alcool. Le phénol se trouve dans la phase alcoolique.

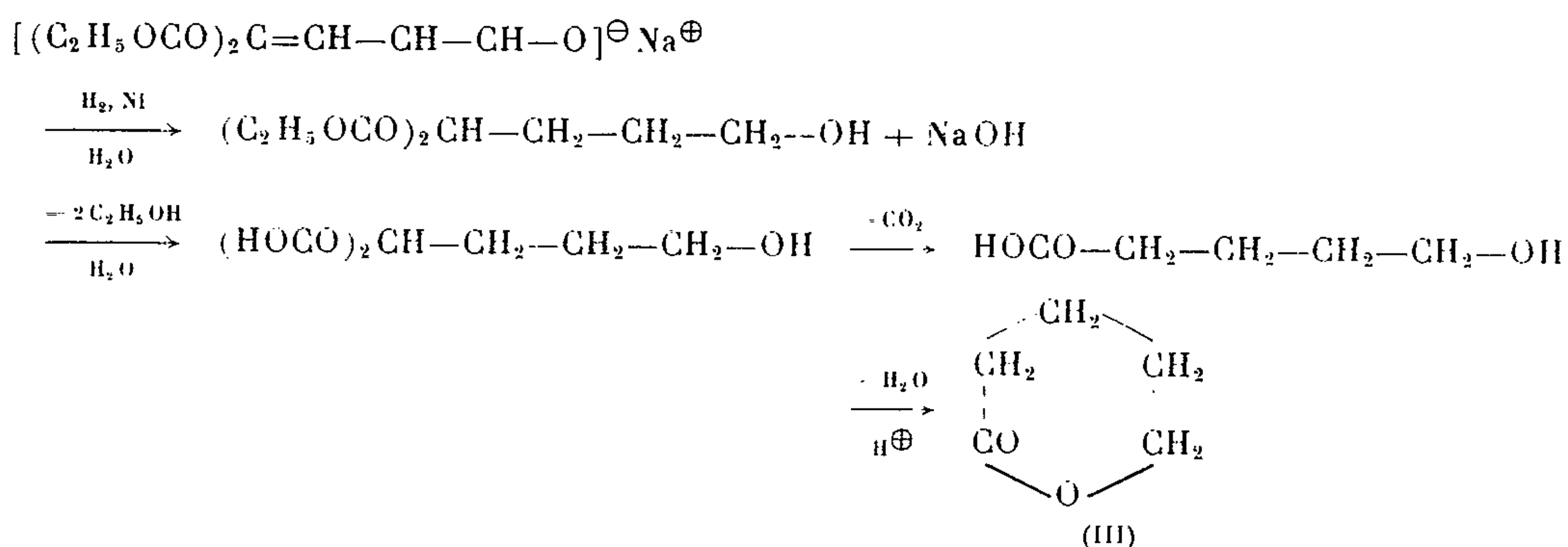


$$\underset{(I)}{C_6H_5-O-CH=CH-CHO} + [CH(CO_2C_2H_5)_2]^{\ominus}Na^{\oplus}$$
$$\rightarrow \underset{(II)}{[(C_2H_5OCO)_2C=CH-CH=CH-O]^{\ominus}Na^{\oplus}} + C_6H_5OH$$

Le composé sodé (II) est très stable, il est soluble dans l'eau sans décomposition en donnant une solution presque neutre. La constante d'ionisation de l'acide correspondant à l'anion entre crochets, mesurée par la méthode de la demi-neutralisation est de $1,4.10^{-5}$. C'est un acide plus fort que l'acide acétique.

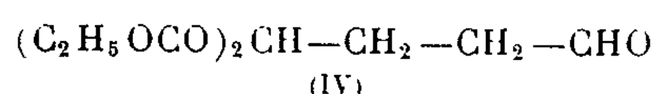
La structure du composé sodé a été démontrée ainsi :

— Par réduction en solution aqueuse sur nickel Raney, il se forme de la δ-valérolactone (III). La réduction est effectuée à chaud sous pression. Le milieu devient alcalin, ce qui provoque l'hydrolyse et la décarboxylation de l'acide malonique et au passage en milieu acide, la lactone se forme :



$$[(C_2H_5OCO)_2C=CH-CH-CH-O]^{\ominus}Na^{\oplus}$$
$$\xrightarrow[H_2O]{H_2,\ Ni} (C_2H_5OCO)_2CH-CH_2-CH_2-CH_2-OH + NaOH$$
$$\xrightarrow[H_2O]{-2\,C_2H_5OH} (HOCO)_2CH-CH_2-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{-CO_2} HOCO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$$
$$\xrightarrow[H^{\oplus}]{-H_2O} \text{(III)}$$

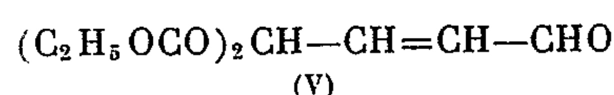
— Par réduction en milieu acide, il se forme le dicarbéthoxy-4.4′ butanal (IV) déjà connu ([1])



$$\underset{(IV)}{(C_2H_5OCO)_2CH-CH_2-CH_2-CHO}$$

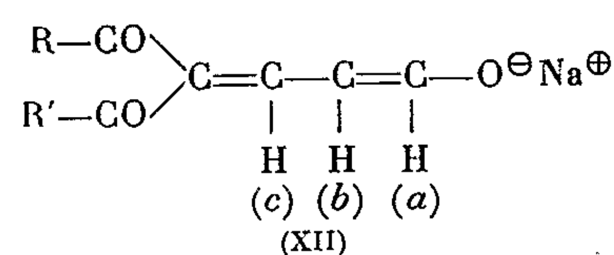
— Le spectre de R. M. N. (3) du dérivé sodé en solution dans D_2O correspond à une structure énolique (*voir* le tableau).

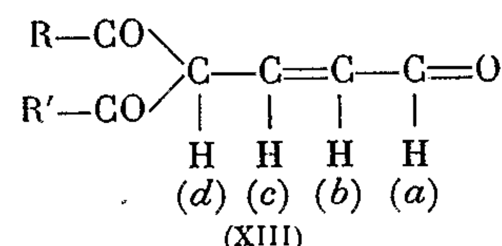
— L'acide (V) correspondant à l'anion (II) a une structure aldéhydique. Il est obtenu par action d'un acide fort sur la solution aqueuse du dérivé sodé à basse température. C'est un solide blanc qui n'est stable que quelques heures. Il se résinifie rapidement.



Le spectre de R. M. N. dans $CDCl_3$, correspond à cette structure aldéhydique (*voir* le tableau).

Tableau des valeurs $\delta . 10^6$ en R. M. N. des constantes d'ionisation et des potentiels de demi-vague.





	Solvant.	*a.*	*b.*	*c.*	*d.*	$Ka.10^5$.	$E_{\frac{1}{2}}$/ECS.
(XII) $R=R'=OC_2H_5$..........	D_2O	8,72	6,37	8,02	-	1,4	−0,71
(XIII) $R=R'=OC_2H_5$..........	$CDCl_3$	9,70	7,1	6,3	3,60	-	-
(XII) $R=CH_3$, $R'=OC_2H_5$......	D_2O	8,94	6,53	7,97	-	3,5	−0,71
(XII) $R=R'=CH_3$.............	D^2O	8,95	6,66	7,78	-	1,85	−0,83
(XII) $RR'=(CH_2)_3$.............	-	-	-	-	-	280	−0,34 ; −0,75

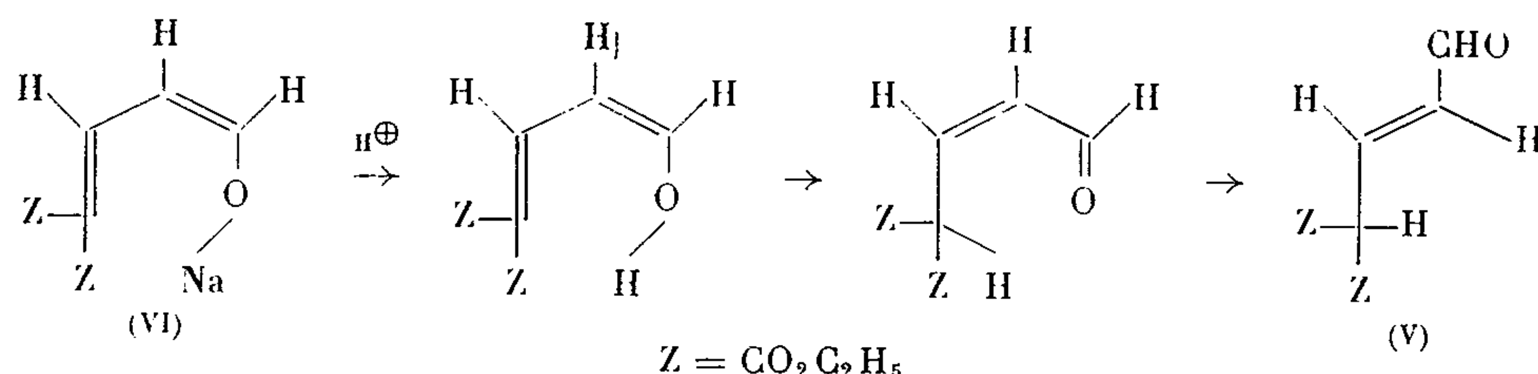
— La réduction sur électrode à goutte de mercure confirme ces deux structures :

Le dérivé sodé en milieu aqueux $NH_3/NH_4^{\oplus}$ n'est pas réductible (le polarogramme se confond avec le courant résiduel).

Par contre, le dérivé sodé en milieu acide HCl 0,1 N + 10 % d'alcool donne un polarogramme à une vague à — 0,71 V/ECS. En milieu acide, c'est l'aldéhyde conjugué (V) qui est réduit. Réduction de la double liaison d'abord, puis réduction de la fonction aldéhyde, masquée par la réduction des ions $H^{\oplus}$ (2).

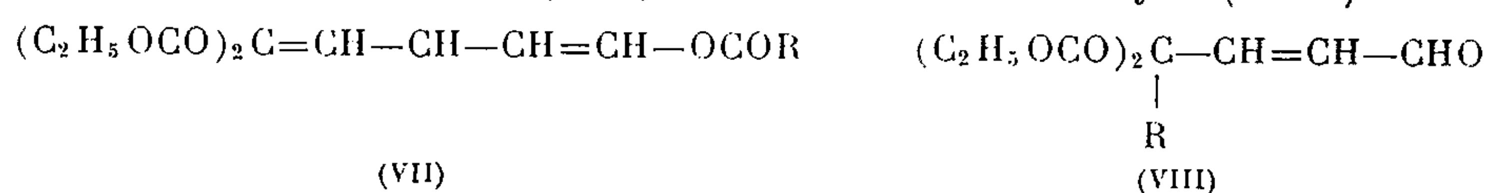
— En traitant la solution aqueuse du dérivé sodé par des sels de métaux divalents $Ca^{2\oplus}$, $Ba^{2\oplus}$, $Mg^{2\oplus}$, $Zn^{2\oplus}$, $Cu^{2\oplus}$, $Pb^{2\oplus}$, on précipite de nouveaux dérivés métalliques insolubles dans l'eau.

La transformation facile de l'énolate de sodium en aldéhyde et la formation de ces dérivés métalliques insolubles peut s'interpréter par une structure cyclique (VI) du dérivé sodé :

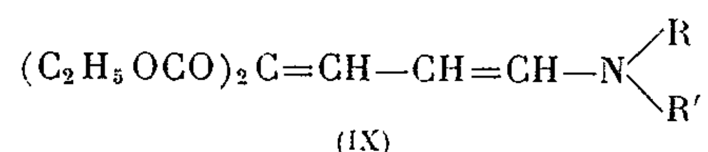


D'après le spectre de R. M. N., l'aldéhyde est de structure *trans*.

Le dérivé sodé est insoluble dans l'alcool, mais soluble dans les solvants organiques polaires tels que le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde. Dans ces solvants il est possible d'acyler ou d'alcoyler le dérivé sodé. On obtient un ester d'énol (VII) ou un dérivé C-alcoylé (VIII) :



Les chlorhydrates d'amines secondaires réagissent avec le dérivé sodé pour donner des énamines conjuguées (IX) avec un rendement quantitatif.

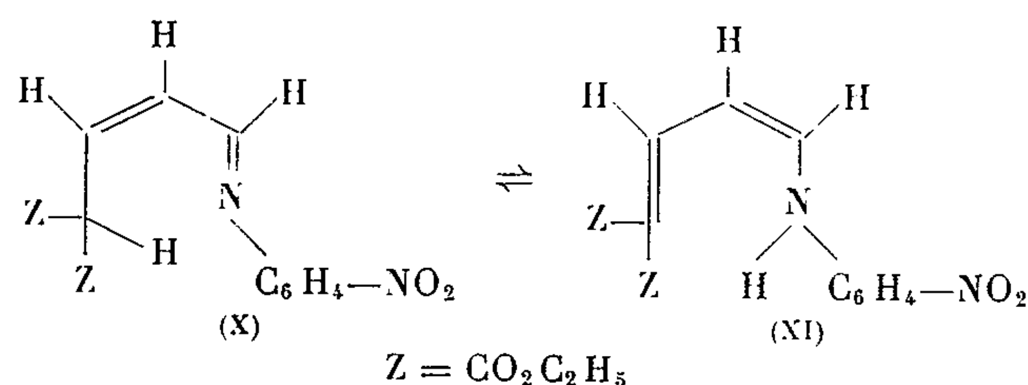


La pyrrolidine, la pipéridine, la morpholine donnent des énamines bien cristallisées.

Avec les amines primaires aromatiques, on obtient une imine (X) tautomérisable en énamine (XI) sous l'influence du chloroforme ou du deutérochloroforme.

Avec la *p*-nitraniline, l'imine est jaune et fond à 155°. La solution chloroformique laisse précipiter des cristaux rouges qui fondent à 129°. La phase fondue recristallise aussitôt en aiguilles jaunes qui fondent à 155°. Les cristaux rouges de l'énamine se dissolvent en jaune dans les solvants tels que l'éthanol, le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone. La tautomérisation énamine-imine s'effectue spontanément en quelques jours.

Cette facilité de transformation peut s'expliquer par une structure cyclique de l'imine (X).



Ces structures imine et énamine sont confirmées par R. M. N., dans la forme rouge on trouve un proton sur l'azote. La forme stable est donc l'imine (X).

La réaction entre la β-phénoxyacroléine et le malonate d'éthyle sodé décrite ci-dessus, a également lieu avec les dérivés sodés de l'acétylacétone, de l'acétylacétate d'éthyle, de la cyclohexanedione-1.3, et du cyanure de benzyle.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) D. T. Warner et A. Moe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3472.

(2) M. Fields et E. R. Blout, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 930.

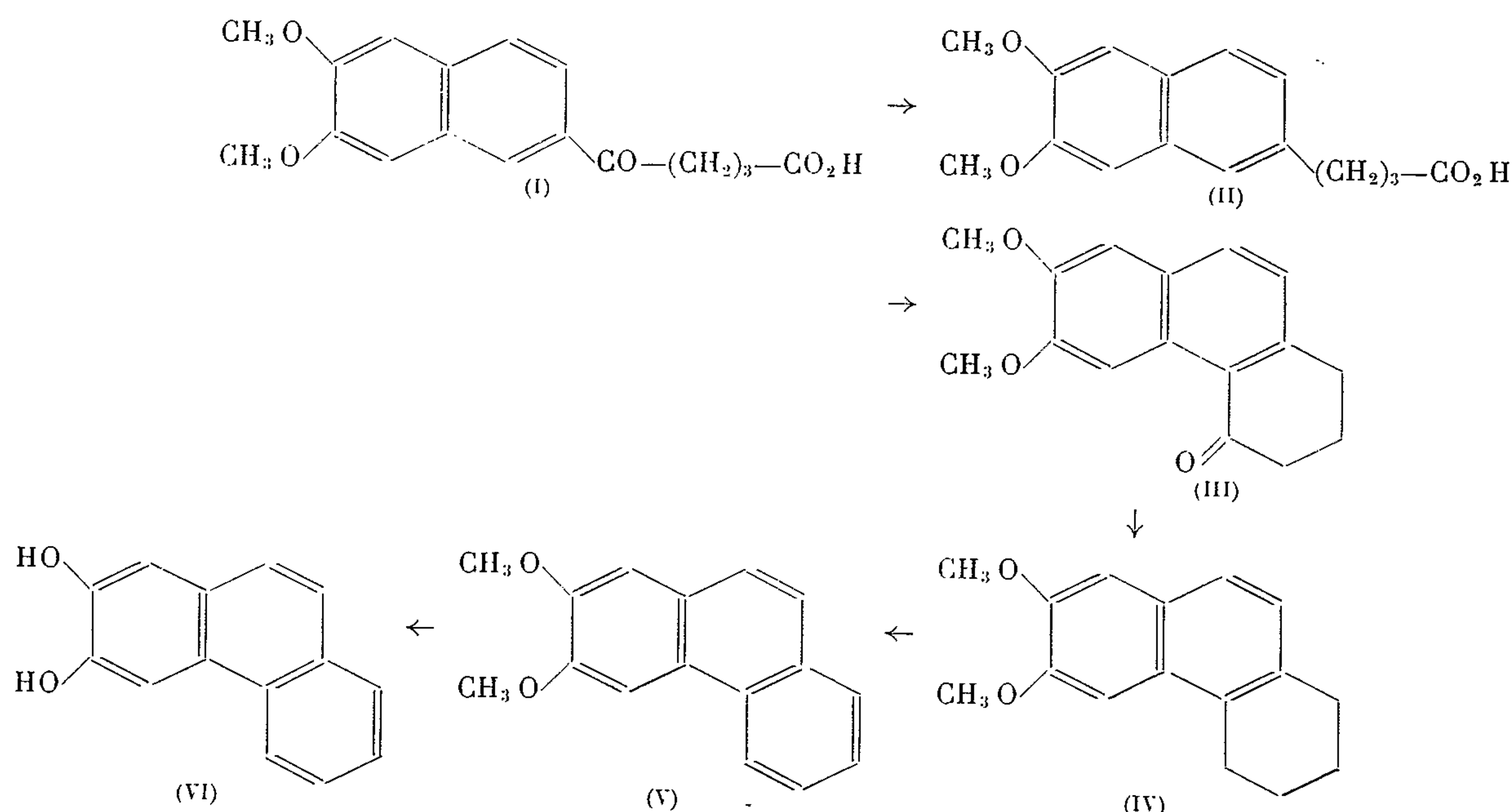
(3) Les spectres de R. M. N. ont été pris par M. Guyot de la Hardrouyère sur Varian A 60.

(*Institut National des Sciences appliquées,*
20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Une nouvelle méthode de synthèse du dihydroxy-2.3 phénanthrène.* Note (*) de MM. **Nguyen P. Buu-Hoï** et **Germain Saint-Ruf**, présentée par M. Marcel Delépine.

Il est montré que le dihydroxy-2.3 phénanthrène peut être aisément préparé à partir du diméthoxy-2.3 naphtalène par une méthode comprenant six stades, et qui se révèle plus commode que les deux méthodes déjà décrites dans la littérature.

Les réactions d'acylation de Friedel-Crafts n'ont encore été étudiées que rarement sur les diméthoxynaphtalènes; en ce qui concerne notamment le diméthoxy-2.3 naphtalène, seules l'acétylation et la propionylation avaient été examinées, la substitution ayant lieu vraisemblablement en position 6, lorsque la réaction est faite en milieu nitrobenzène ([1]). S'il en était de même dans le cas de la succinoylation, la voie serait alors ouverte, selon le schéma ci-dessous, pour une nouvelle synthèse du dihydroxy-2.3 phénanthrène (VI), diphénol intéressant mais jusqu'ici peu accessible :



L'expérience n'a pas déçu nos espoirs sur ce point, et chacun des six stades envisagés a pu être réalisé aisément, et avec de bons rendements.

1. *Succinoylation du diméthoxy-2.3 naphtalène.* — Réalisée à 0° dans le nitrobenzène (300 ml) sur 45 g de diméthoxy-2.3 naphtalène et 28 g d'anhydride succinique en présence de 91 g de Cl_3Al (laisser à température ordinaire 36 h, après addition du catalyseur à la solution nitro-

benzénique des réactifs), elle a fourni, avec 80 % de rendement, l'*acide β-(diméthoxy-6.7 naphtoyl-2) propionique* (I), cristallisant du benzène en prismes incolores, F 218° ($C_{16}H_{16}O_5$, calculé %, C 66,7; H 5,6; —OCH_3 21,5; trouvé %, C 66,9; H 5,3; —OCH_3 21,4), et dont la *semicarbazone* cristallise du benzène en aiguilles incolores, F 245° ($C_{17}H_{19}O_5N_3$, calculé %, C 59,2; H 5,6 et N 12,2; trouvé %, C 59,3; H 5,6 et N 12,2). Lorsque la réaction est effectuée dans le chlorure de méthylène, on obtient, comme sous-produit, l'*acide β-(hydroxy-6 (ou 7) méthoxy-7 (ou 6) naphtoyl-2) propionique*, cristallisant de l'acide acétique en prismes incolores, F 225° ($C_{15}H_{14}O_5$, calculé %, C 65,7; H 5,1 et —OCH_3 11,3; trouvé %, C 65,5; H 5,3 et —OCH_3 11,2).

2. *Réduction de l'acide* (I) *en acide γ-(diméthoxy-6.7 naphtyl-2 butyrique* (II). — A une solution de 6 g de potasse dans 200 ml de diéthylèneglycol, on ajoute 26 g de l'acide (I) afin de former le sel de potassium, puis on ajoute successivement 14 g d'hydrate d'hydrazine (à chaud) et 15 g de potasse. On chauffe 3 h au reflux, et traite comme d'ordinaire. Rendement : 85 % en un produit cristallisant de l'éthanol aqueux en paillettes incolores, nacrées, F 130° ($C_{16}H_{18}O_4$, calculé %, C 70,1 et H 6,6; trouvé %, C 70,2 et H 6,8).

3. *Cyclisation de l'acide* (II). — A une solution de 48 g d'anhydride phosphorique dans 40 ml d'acide phosphorique à 85 %, on ajoute 15 g de l'acide (II), et chauffe le mélange à 110-115° pendant 2 h; on laisse 24 h à température ordinaire, alcalinise par de l'ammoniaque diluée, extrait la cétone formée au chloroforme, la purifie par distillation sous vide ($É_{21}$ 278°), et la recristallise dans l'hexane, ce qui fournit, avec 70 % de rendement, des aiguilles incolores, F 171°, de *diméthoxy-6.7 céto-1 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène* (III), donnant avec H_2SO_4 une halochromie jaune ($C_{16}H_{16}O_3$, calculé %, C 75,0 et H 6,3; trouvé %, C 74,8 et H 6,5). L'*oxime* correspondante cristallise de l'éthanol + benzène en prismes incolores, F 206° ($C_{16}H_{17}O_3N$, calculé %, N 5,2; trouvé %, N 5,5). Rendement de la cyclisation : 70 %.

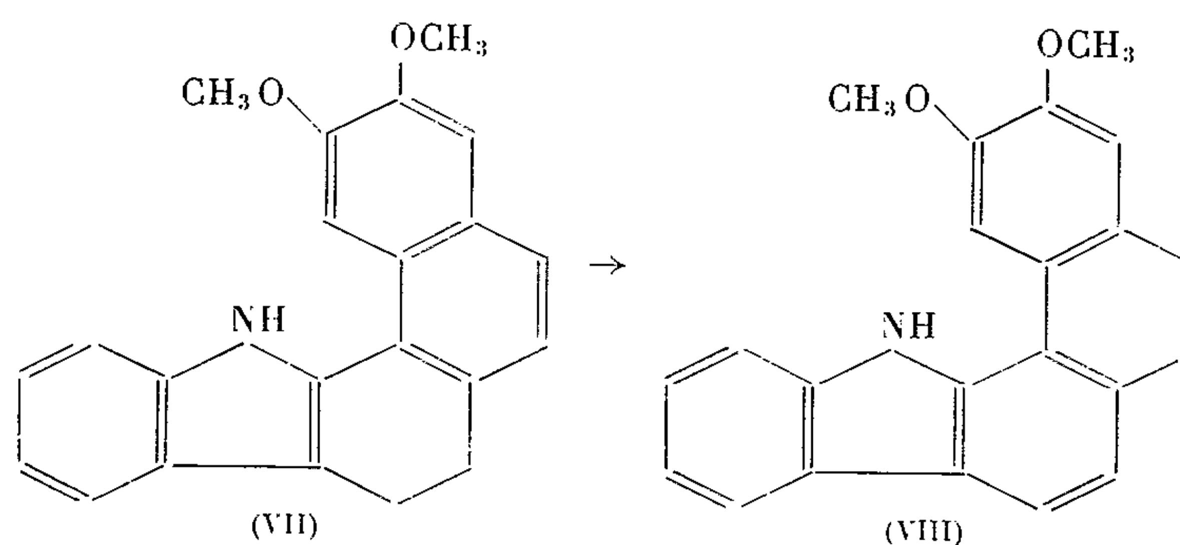
4. *Réduction de la cétone* (III). — Effectuée par l'hydrate d'hydrazine et la potasse dans le diéthylèneglycol, elle a fourni le *diméthoxy-6.7 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène* (IV), cristallisant de l'éthanol aqueux en paillettes incolores, nacrées, F 125° ($C_{16}H_{18}O_2$, calculé %, C 79,3 et H 7,5; trouvé %, C 79,3 et H 7,7); le *picrate* cristallise de l'éthanol en prismes rouge orangé, F 124-125° ($C_{22}H_{21}O_9N_3$, calculé %, N 8,9; trouvé %, N 9,1). Le rendement de la réduction est presque théorique.

5. *Déshydrogénation du composé* (IV). — Cette réaction se fait aisément par chauffage avec un mélange de charbon palladié à 5 % et de soufre, à 340° pendant 30 mn; le *diméthoxy-2.3 phénanthrène* (V) obtenu ainsi cristallise de l'éthanol aqueux en aiguilles incolores, F 131-132°; Pschorr

et Buckow ([2]) indiquent F 131°. Le *picrate* cristallise de l'éthanol en prismes rouge vermillon, F 134-135° ($C_{22}H_{17}O_9N_3$, calculé %, N 9,0; trouvé %, N 9,2), alors que la littérature ([2]) indique F 127-128°.

6. *Déméthylation du composé* (V). — Effectuée en chauffant au reflux pendant 6 h 3 g du composé (V) dissous dans 25 ml d'acide acétique et 25 ml d'acide bromhydrique à 48 %, elle fournit le *dihydroxy*-2.3 *phénanthrène* (VI), qui cristallise du benzène en prismes incolores, F 159°, donnant avec le chlorure ferrique (dans l'éthanol) une coloration vert foncé. Mosettig et Burger ([3]) ont obtenu ce corps dans la distillation de l'acide dihydroxy-2.3 phénanthrène-carboxylique-9, et indiquent F 158,5-159°. Le rendement de la déméthylation est d'environ 70 %, celui du stade précédent, de 30 %.

La synthèse précédente appelle la remarque suivante : la cyclisation de l'acide (II) s'est faite en position 1 et non, comme on pouvait également le supposer, en position 3, cette dernière position étant pourtant fortement activée par la présence du groupement méthoxyle en position 7. S'il y avait eu cyclisation en 3, nous aurions obtenu finalement du dihydroxy-2.3 anthracène (F 282°). Par ailleurs, la succinoylation du diméthoxy-2.3 naphtalène a bien eu lieu en 6 et non en 5, car la phénylhydrazone de la cétone (III) est indolisée par ClH dans l'acide acétique en un composé fondant relativement bas, ce qui est caractéristique des phénylhydrazones des tétanthrénones-4. Le *diméthoxy*-2.3 *dihydro*-7.8 *naphto* [1.2-*a*] *carbozole* (VII) obtenu cristallise de l'éthanol en prismes soyeux, incolores, renfermant 1 molécule d'éthanol (il fond alors à 125°); le produit se resolidifie en perdant le solvant de cristallisation et refond à 160° ($C_{22}H_{19}O_2N + C_2H_5OH$, calculé %, C 76,8 et H 6,7; trouvé %, C 76,8 et H 6,9). Sa déshydrogénation sur charbon palladié



fournit le *diméthoxy*-2.3 *naphto* [1.2-*a*] *carbazole* (VIII), cristallisant de l'éthanol + benzène en aiguilles incolores, F 316° ($C_{22}H_{17}O_2N$, calculé %, C 80,7; H 5,2 et N 4,3; trouvé %, C 80,7; H 5,3 et N 4,3); le *picrate* correspondant cristallise de l'éthanol en prismes brun marron, F 191° ($C_{28}H_{20}O_9N_4$, calculé %, N 10,1; trouvé %, N 10,2), et le *complexe*

avec l'anhydride tétrachlorophtalique, cristallise de l'acide acétique en prismes rouge orangé, F 186° ($C_{30}H_{17}O_5NCl_4$, calculé %, C 58,7 et H 2,8; trouvé %, C 58,7 et H 3,0).

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) N. P. Buu-Hoï et D. Lavit, *J. org. Chem.*, 21, 1956, p. 21.

(2) R. Pschorr et W. Buckow, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 33, 1900, p. 1829.

(3) E. Mosettig et A. Burger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 2988.

(Institut de Chimie des Substances Naturelles du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques composés β-bromo-crotoniques par addition d'acide bromhydrique à des acétyléniques.* Note (*) de MM. **Roger Vessière** et **François Théron**, présentée par M. Marcel Delépine.

Mode d'obtention et structure de quelques composés nouveaux en série β-bromo-crotonique et dibromobutyrique.

Dans le cadre d'une étude sur le mécanisme des substitutions sur un carbone éthylénique, nous avons été amenés à synthétiser les bromo-3 butène-2 nitriles *cis* et *trans* et les esters éthyliques correspondants.

A. *Bromo-3 butène-2 nitriles* cis *et* trans. — De différents essais réalisés, il semble ressortir que, contrairement à son homologue chloré ([1]), le nitrile β-bromovinylacétique ([2]) ne se transpose pas, sous l'action catalytique d'une base, en bromo-3 butène-2 nitrile *cis* ou *trans*. Des agents tels que la diéthylamine ou la pipéridine, utilisés à doses catalytiques, sont inefficaces alors que le phénate de sodium, toujours à faible dose, permet d'atteindre, non pas les nitriles d'isomérisation attendus, mais le butadiène-2.3 nitrile résultant d'une élimination surprenante d'acide bromhydrique à la molécule initiale (Rdt 20 %).

Les nitriles β-bromocrotoniques *cis* et *trans* ont été synthétisés par addition d'acide bromhydrique au butyne-2 nitrile $CH_3—C≡C—CN$ ([3]).

Dans un ballon à entraîner de 500 ml, on met en solution 32,5 g (0,5 mole) de butyne-2 nitrile dans 150 ml d'éther anhydre. En maintenant le milieu réactionnel à 0°, on fait barboter lentement 0,55 mole d'acide bromhydrique sec; la réaction demande de 2 à 3 h. On chasse ensuite l'hydracide qui n'a pas réagi par passage d'un courant d'air sec, sèche la solution éthérée sur sulfate de sodium, chasse l'éther et distille.

En plus de quantités relativement importantes de nitrile initial, on isole finalement trois produits dont la pureté a été reconnue par chromatographie en phase gazeuse :

(I) $É_{17}$ 43,5-44°; F 14,5-15°,5; $n_D^{21,5}$ 1,5042; $d_4^{21,5}$ 1,5020.

R. M. théor. pour C_4H_4BrN : 27,79; mes. : 28,79.

Le spectre Raman présente une raie éthylénique à 1608 cm^{-1} et une raie nitrile à 2 220 cm^{-1}. Le spectre infrarouge fait apparaître les maximums d'absorption suivants :



(II) $É_{17}$ 73,5-74°; F —3, —2°; $n_D^{21,5}$ 1,5019; $d_4^{21,5}$ 1,5198.

R. M. théor. pour C_4H_4BrN : 27,79; mes. : 28,36.

Le spectre Raman présente une raie éthylénique à 1622 cm^{-1} et une raie nitrile à 2 228 cm^{-1}. Le spectre infrarouge présente les maximums d'absorption suivants :



(III) $É_{16}$ 95-96°; F 15,5-16°; n_D^{20} 1,5260; d_4^{20} 1,9297.

R. M. théor. pour $C_4H_5Br_2N$: 36,11; mes. : 36,03.

Les spectres infrarouge et Raman ne font pas apparaître de raie éthylénique dans la région 1640 cm^{-1}, mais une seule raie nitrile à 2 245 cm^{-1}.

Le rendement global en nitriles bromés est de 55 %, le mélange étant constitué de 15 % de (I), 80 % de (II) et 5 % de (III).

Les produits (I) et (II) constituent les deux stéréoisomères du bromo-3 butène-2 nitrile, la position de la double liaison étant établie par spectrographie infrarouge ou Raman et celle de l'atome de brome par voie chimique. La configuration des produits (I) et (II) est établie par R. M. N.

Jones [4] et Le Noble [5] ont étudié par cette voie les acides β-chlorocrotoniques *cis* et *trans*, leurs esters éthyléniques et divers dérivés du même type substitués en β. Ils notent pour les produits de configuration *cis*, par rapport à leurs isomères *trans*, un déplacement du signal des protons méthyliques vers les champs faibles, alors que le signal du proton porté par l'atome de carbone éthylénique est déplacé vers les champs forts.

Sur les données expérimentales suivantes :

(I)	=CH— : $5,80.10^{-6}$;	$—CH_3$: $2,67.10^{-6}$;
(II)	=CH— : $5,74.10^{-6}$;	$—CH_3$: $2,52.10^{-6}$;

la structure *cis* est attribuée au produit (I) et la configuration *trans* au composé (II).

De plus, l'hydrolyse, par l'acide bromhydrique fumant, des nitriles (I) et (II) conduit respectivement aux acides β-bromocrotoniques *cis* (F 55°) et *trans* (F 93°) dont la configuration absolue a été établie par Le Noble [5].

Enfin le produit (III) est un nitrile dibromobutyrique dont la structure $CH_3—CBr_2—CH_2—CN$ d'un dibromo-3.3 butane nitrile est établie avec certitude par R. M. N.

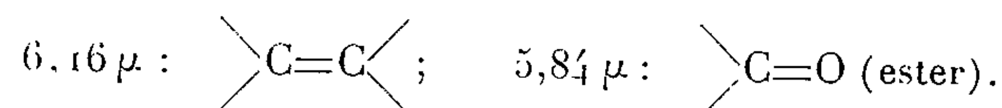
L'addition d'acide bromhydrique au butyne-2 nitrile a été réalisée dans différents solvants. Dans le THF, les résultats sont comparables à ceux obtenus dans l'éther. Il en va différemment lorsque le nitrile acétylénique se trouve en solution dans un solvant non polaire tel le benzène, l'hexane ou le tétrachlorure de carbone. Dans ces solvants, qui peuvent, en principe, favoriser la formation du composé (I) résultant d'une *cis*-addition, on obtient, à peu près sélectivement, le nitrile dibromé de structure (III).

B. *Bromo-3 butène-2 oate d'éthyle* cis *et* trans. — Dans les conditions opératoires indiquées en A, l'acide bromhydrique gazeux s'additionne au

tétrolate d'éthyle $CH_3—C≡C—CO_2—C_2H_5$ en donnant trois esters bromés :

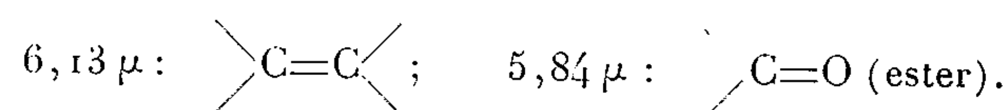
(IV) $É_{20}$ 67,5-68°,5; n_D^{20} 1,4802; d_4^{20} 1,3640.
R. M. théor. pour $C_6H_9BrO_2$: 38,86; mes. : 40,21.

Le spectre infrarouge présente les maximums d'absorption suivants :



(V) $É_{17}$ 84-85°; n_D^{17} 1,4860; d_4^{17} 1,4006.
R. M. théor. pour $C_6H_9BrO_2$: 38,86; mes. : 39,63.

Le spectre infrarouge présente les maximums d'absorption suivants :



(VI) $É_{17}$ 101-102°; n_D^{20} 1,5020; d_4^{20} 1,7014.
R. M. théor. pour $C_6H_{10}Br_2O_2$ = 47,07; mes. : 47,52.

(IV) et (V) sont les deux stéréoisomères du bromo-3 butène-2 oate d'éthyle. En se basant encore sur les considérations précédentes, la R. M. N. assigne la structure *cis* au composé (IV) et la configuration *trans* au produit (V).

Quant à l'ester dibromé (VI), qui n'a pas été obtenu parfaitement pur, le spectre de R. M. N. semblerait compatible avec la structure $CH_3—CHBr—CHBr—CO_2—C_2H_5$ du dibromo-2.3 butanoate d'éthyle.

Le rendement en esters bromés est de 45 %, le mélange étant constitué d'environ 10 % de (IV), 85 % de (V) et 5 % de (VI). Par contre, si l'addition d'acide bromhydrique est effectuée sur le tétrolate d'éthyle en solution, non plus dans l'éther, mais dans l'hexane, le produit (IV) prédomine dans le mélange final (55 % *cis*, 40 % *trans*, 5 % dibromé).

Enfin, sous l'action de la lumière solaire, (V) se transpose rapidement en (IV) alors que, dans des conditions semblables, cette isomérisation ne paraît pas se produire pour le nitrile de même structure (II).

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) Y. Mialhe, *Diplôme d'Études supérieures*, 12 juillet 1964, Université de Clermont-Ferrand.

(2) R. Vessière et F. Théron, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 676.

(3) R. Vessière et F. Théron, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3424.

(4) D. E. Jones, R. O. Morris, C. A. Vernon et R. I. M. White, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 2349.

(5) W. J. Le Noble, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3897.

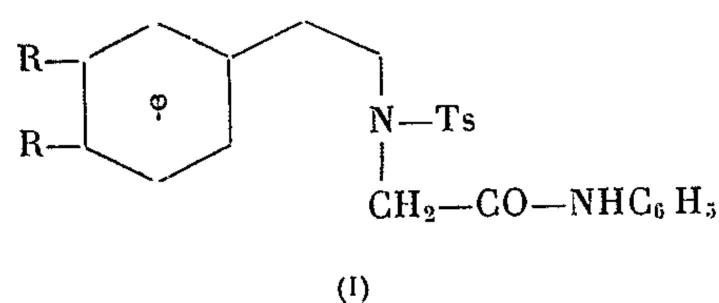
(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie organique IV, 17 ter, rue Paul-Collomp, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle voie d'accès à des dérivés de l'imidazo-*[2, 1-*a*]-*isoquinoléine*. Note (*) de MM. **Georges Hazebroucq** et **Jean Gardent**, présentée par M. Marcel Delépine.

Agissant sur des dérivés N-acylés de l'anilide de l'acide α-phénéthylamino-phénylacétique diméthoxylé, l'oxytrichlorure de phosphore mène, par une réaction de double cyclisation à des diphényl-1.3 oxo-2 diméthoxy-8.9 hexahydro-1.2.3.5.6.10 *b* imidazo-[2,3-*a*]-isoquinoléines.

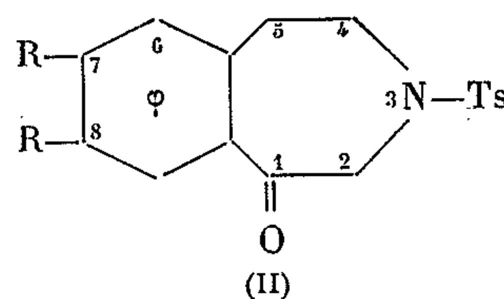
Les arguments en faveur de cette structure sont apportés.

Ayant pu cycliser [3] par l'oxytrichlorure de phosphore des N-tosyl N-acétanilido-phénéthylamines substituées (I) en 1 H, N-tosyl-tétrahydro-2.3.4.5.benzazépines-3 one-1 (II), nous avons tenté d'accéder dans les mêmes conditions aux 1 H, phényl-2 benzazépines-3 one-1 en partant de dérivés de l'acide α-(diméthoxy-3'.4' phénéthylamino) phénylacétique (III *a*).



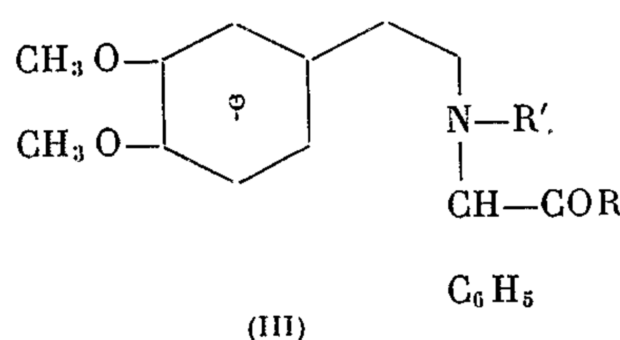
(I)

(*a*) $R = OCH_3$
(*b*) $R = OC_2H_5$



(II)

(*a*) $R = OCH_3$
(*b*) $R = OC_2H_5$



(III)

(*a*) $R = OH$ — $R' = H$
(*b*) $R = OH$ — $R' = -C(=O)-H$
(*c*) $R = -NHC_6H_5$ — $R' = H$
(*d*) $R = -NHC_6H_5$ — $R' = -Ts$
(*e*) $R = -NHC_6H_5$ — $R' = -C(=O)-H$
(*f*) $R = -NHC_6H_5$ — $R' = -COCH_3$
(*g*) $R = -NHC_6H_5$ — $R' = -COC_6H_5$

L'acide lui-même comme l'anilide (III *c*) isolé sous forme de chlorhydrate, mène après réaction avec l'oxytrichlorure de phosphore à un mélange résineux coloré d'où aucun produit pur n'a pu être isolé. Des essais de cyclisation de l'anilide N-tosylé (III *d*) se sont soldés par des échecs. Suivant les conditions opératoires on recouvre soit le tosylanilide inaltéré soit, dans des conditions plus énergiques, des résines qui n'ont pas permis l'obtention d'un produit pur.

Nous avons donc cherché à protéger l'azote par acylation et en premier lieu, par le groupe acylant le plus simple : le groupe formyl.

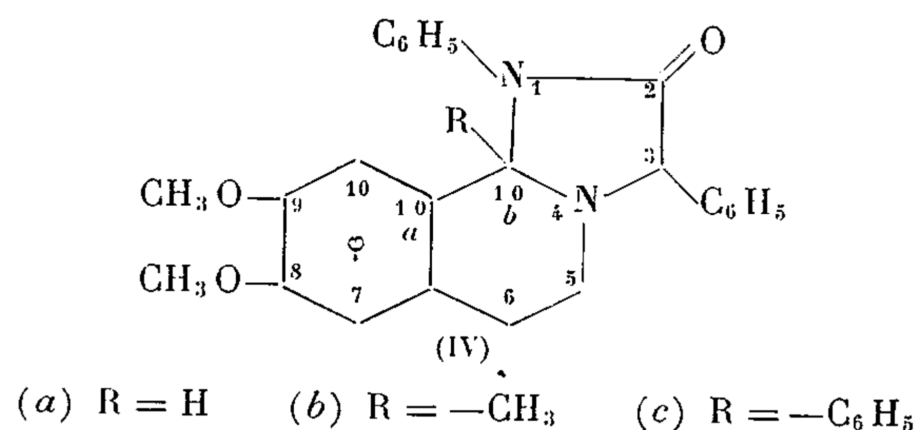
Le dérivé formylé de l'anilide (III *e*) n'ayant pu être isolé à l'état cristallisé, nous avons utilisé deux modes opératoires distincts. Dans l'un,

nous avons fait réagir l'oxychlorure de phosphore sur le produit brut résultant de la formylation de l'anilide (III *c*) par le mélange anhydride acétique-acide formique. Dans l'autre, nous avons fait réagir l'oxychlorure sur le mélange de formylaminoacide (III *b*) et d'aniline escomptant dans un premier temps que se formerait l'anilide (III *e*) qui, dans un deuxième temps se serait cyclisé dans le milieu réactionnel en un dérivé de la benzazépine one.

Dans l'un et l'autre cas, nous avons pu isoler avec un rendement de 50 % un produit différent du produit attendu.

Il s'agit d'une substance incolore, basique ne donnant ni phénylhydrazone ni iodoéthylate ni produit de benzoylation. Le spectre infrarouge révèle une très forte bande à 1710 cm^{-1}. L'analyse élémentaire met en évidence la perte d'une molécule d'eau par rapport au formylanilide de départ.

Nous avons pu montrer que cette substance est le diphényl-1.3 oxo-2 diméthoxy-8.9 hexahydro-1.2.3.5.6.10 *b* imidazo-[2, 1-*a*]-isoquinoléine (IV *a*).

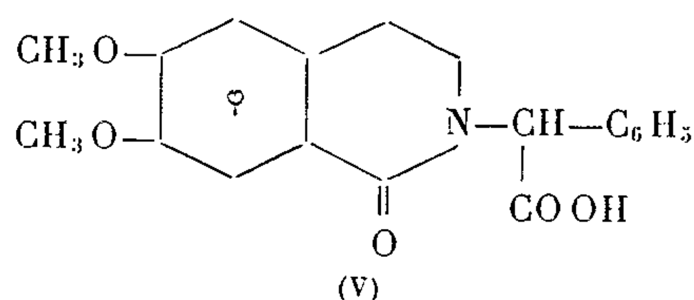


(IV)

(*a*) R = H (*b*) R = $—CH_3$ (*c*) R = $—C_6H_5$

Les résultats antérieurement obtenus par l'un de nous dans la cyclisation de l'aminoacide (III *a*) sous l'action de l'anhydride trifluoracétique ([2]) nous invitent à prendre cette formule en considération. Nous avons pu le confirmer par un ensemble de réactions.

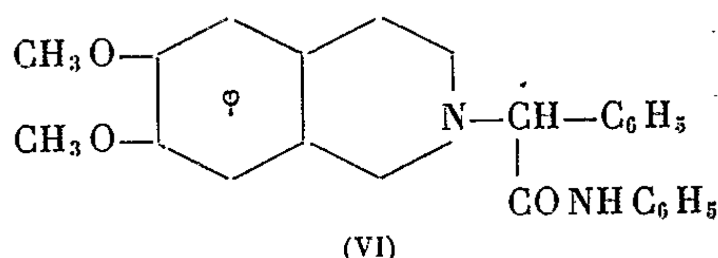
Après hydrolyse alcaline en milieu alcoolique, on peut isoler de l'aniline et des traces d'un produit acide : l'α-carboxybenzyl-2 diméthoxy-6.7 dihydroisocarbostyryle (V) identifié par comparaison avec un échantillon authentique (infrarouge et fusion). Ce résultat met en évidence dans la formule l'existence d'un noyau isoquinoléique.



(V)

La base (IV *a*) donne par hydrogénation par l'hydroborure de potassium en milieu alcoolique, un produit blanc, basique, fondant à 194°C et dont le chlorhydrate est incolore. Nous pouvons lui attribuer la structure (VI)

qui est conforme au résultat observé par D. Beke et L. Töke dans un cas analogue ([1]).



(VI)

Enfin les structures de la base primitive (IV *a*) et de la base résultant de l'hydrogénation de celle-ci par l'hydroborure de potassium sont définitivement prouvées par l'hydrogénation catalytique. Celle-ci a été réalisée en solution acétique en présence de charbon palladié, à pression et température ordinaires. Dans le premier cas on observe l'absorption de deux molécules d'hydrogène, dans le second l'absorption d'une seule molécule. Dans les deux cas on peut isoler et identifier les deux fragments d'hydrogénolyse : le phénylacétanilide d'une part, la diméthoxy-6.7 tétrahydro-isoquinoléine d'autre part, identifié après benzoylation.

La réaction de double cyclisation que nous décrivons n'affecte pas seulement le dérivé formylé de l'anilide et paraît avoir une portée assez générale. Nous avons préparé les produits (IV *b*) et (IV *c*) substitués en 10 *b* à partir respectivement des acétyl (III *f*) et benzoyl (III *g*) anilide.

L'hydrogénolyse catalytique du dérivé (IV*c*) donne à côté du phénylacétanilide de la phényl-1 diméthoxy-6.7 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine identifiée par comparaison avec un échantillon authentique préparé par ailleurs (infrarouge et fusion).

Diphényl-1.3.oxo-2 diméthoxy-8.9 hexahydro-1.2.3.5.6.10 *b* imidazo-[2.3-*a*] isoquinoléine (IV *a*). Cristaux incolores, F 184°C; $C_{25}H_{24}O_3N_2$; calculé %, C 74,99; H 6,04; N 6,99; O 11,99; trouvé %, C 75,25; H 6,32; N 7,14; O 12,03.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

([1]) D. Beke et L. Töke, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 95, 1962, p. 2122.

([2]) J. Gardent, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3621.

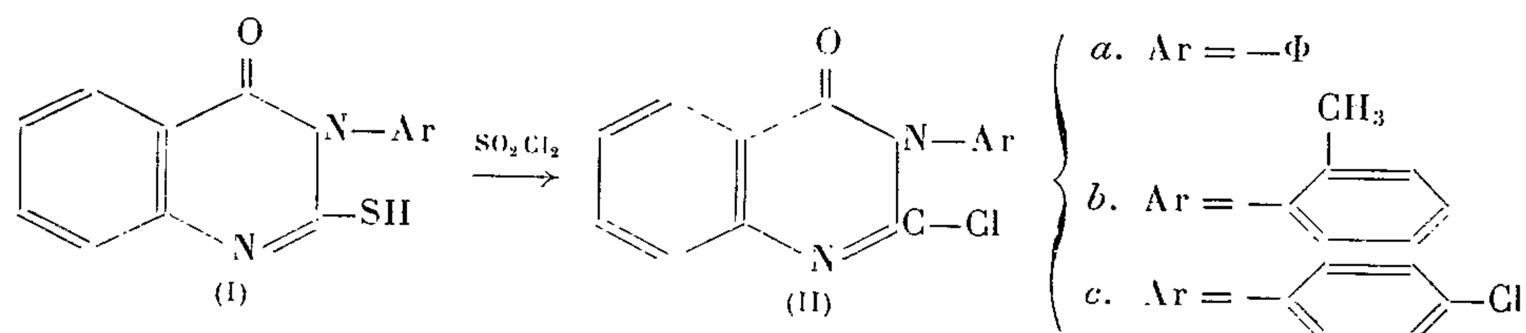
([3]) G. Hazebroucq et J. Gardent, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 923.

(*Pharmacie Centrale des Hôpitaux de Paris, 47, quai de la Tournelle, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation et les propriétés des chloro-2 aryl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazolines.* Note (*) de M. **Marcel Pesson** et Mme **Denise Richer**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

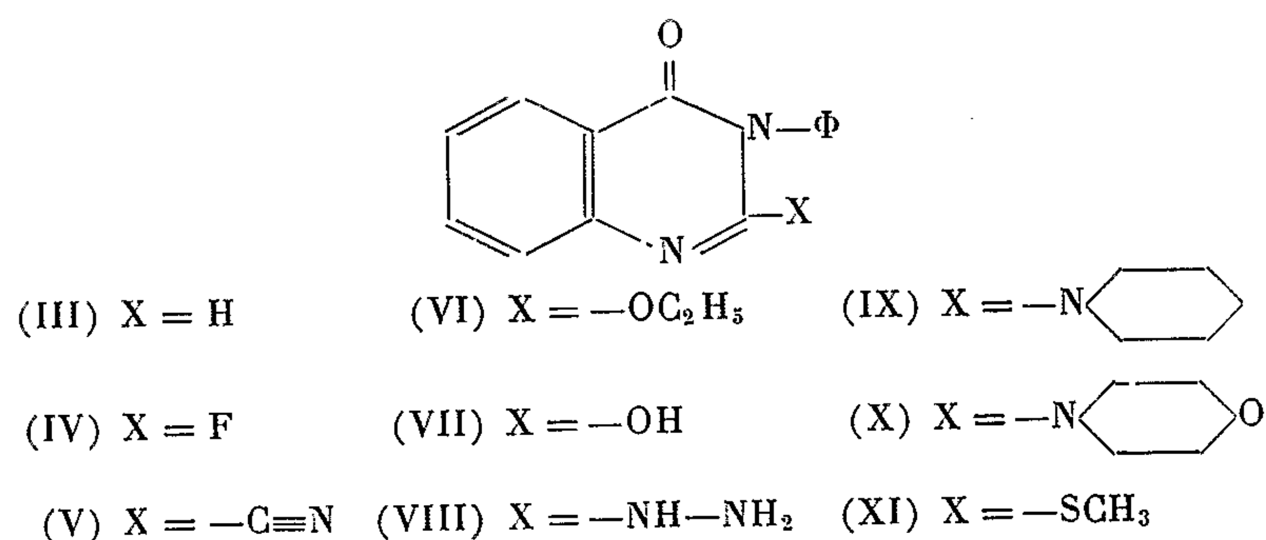
L'action du chlorure de sulfuryle sur les mercapto-2 aryl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazolines permet de préparer aisément les chloro-2 aryl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazolines, dont le comportement vis-à-vis des réactifs nucléophiles est étudié.

Il est connu que les alcoyl-2 aryl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazolines possèdent des propriétés hypnotiques et anticonvulsivantes; certaines [(1), (2)] ont fait l'objet d'applications thérapeutiques. Dans le but d'obtenir d'autres dérivés, nous avons étudié l'action des réactifs nucléophiles sur les chloro-2 aryl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazolines. Ces dernières paraissent avoir été assez peu travaillées; à notre connaissance, seule la chloro-2 phényl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline (II *a*) a été préparée par action du chlore sur la mercapto-2 phényl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline (I, Ar = Φ) (3), cette méthode est d'une mise en œuvre délicate, ses rendements inconstants et le produit difficile à purifier.



Nous avons mis au point une méthode de préparation de (II *a*) utilisant l'action du chlorure de sulfuryle sur la mercapto-2 phényl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline : une suspension de cette dernière (60 g, 0,24 mol), dans le chloroforme (400 ml), est vigoureusement agitée, on ajoute goutte à goutte 32 g (0,24 mol) de chlorure de sulfuryle en solution dans 80 ml du même solvant, le mélange est chauffé 30 mn à reflux; après refroidissement, il est versé dans l'eau, la couche chloroformique est filtrée pour séparer le soufre précipité, puis séchée. Le solvant est évaporé et le résidu recristallisé dans le tétrachlorure de carbone, les rendements varient entre 60 et 80 %, F 135-136° (8) ($C_{14}H_9ClN_2O$, calculé %, C 65,50; H 3,53; N 10,91; Cl 13,81; trouvé %, C 65,15; H 3,64; N 10,78; Cl 13,60). La même technique nous a permis de préparer, à partir des mercapto-2 aryl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazolines correspondantes, les composés suivants : chloro-2 *o*-tolyl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline (II*b*), (Rdt 60 %), F 134° ($C_{15}H_{11}ClN_2O$, calculé %, C 66,54; H 4,09; N 10,34; Cl 13,09; trouvé %, C 66,56; H 4,25; N 10,15; Cl 12,73), chloro-2 *p*-chlorophényl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline (II *c*) (Rdt 38 %), F 161° ($C_{14}H_8Cl_2N_2O$, calculé %, C 57,76; H 2,77; N 9,62; trouvé %, C 57,92; H 2,90; N 9,54).

L'atome d'halogène de ces chloro-2 aryl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazolines est très réactif. Ainsi, le composé (II *a*) est facilement réduit à pression et température ordinaires par l'hydrogène en présence de palladium et triéthylamine et conduit à la phényl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline (III), F 139° [litt. ([4]), F 139°]; par action du fluorure de potassium à 100°, dans le diméthyl sulfoxyde, elle donne la fluoro-2 phényl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline (IV) (Rdt 95 %), F 170° ($C_{14}H_{9}FN_{2}O$, calculé %, C 69,97; H 3,77; N 11,65, trouvé %, C 70,33; H 3,59; N 11,71). Dans le même solvant,



à température ordinaire, le cyanure de potassium conduit à la cyano-2 phényl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline (V) (Rdt 88 %), F 198° ($C_{15}H_{9}N_{3}O$, calculé %, C 72,86; H 3,67; N 17,0; trouvé %, C 72,94; H 3,73; N 17,14) dont le groupement nitrile est très mobile : des essais de saponification par la potasse éthanolique ont conduit à l'éthoxy-2 phényl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline (VI), F 96° (cyclohexane), identique au produit obtenu par action de l'éthylate de sodium sur (II *a*) ($C_{16}H_{14}N_{2}O_{2}$, calculé %, C 72,16; H 5,30; N 10,52; $C_{2}H_{5}O$ 16,90; trouvé %, C 72,21; H 5,42; N 10,62; $C_{2}H_{5}O$ 16,73). Des essais d'hydrolyse de (V) par HCl 5 N ont fourni uniquement l'hydroxy-2 phényl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline (VII).

En solution alcoolique, à température ambiante, l'hydrate d'hydrazine réagit sur (II *a*) pour conduire à l'hydrazino-2 phényl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline (VIII), F 215° (alcool). ($C_{14}H_{12}N_{4}O$, calculé %, C 66,65; H 4,79; N 22,21, trouvé %, C 67,00; H 4,94; N 21,95) (hydrazone de l'aldéhyde benzoïque, F 220°).

D'autres auteurs ont étudié l'action de l'ammoniac ([5]) et de l'aniline [([3]), ([6])] sur le composé (II *a*). Nous avons généralisé cette réaction aux amines primaires et secondaires, grasses ou hétérocycliques : les composés (II) réagissent très facilement au sein de solvants neutres (benzène, toluène), au point d'ébullition du solvant, à 100° en autoclave pour les amines volatiles. On obtient ainsi, avec de bons rendements les alcoylamino et dialcoylamino-2 aryl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazolines. Par exemple, la pipéridine et (II *a*) donnent la N-pipéridyl-2 phényl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline (IX) (Rdt 84 %), F 154° ($C_{19}H_{19}N_{3}O$,

calculé %, C 74,73; H 6,27; N 13,76; trouvé %, C 74,83; H 6,35; N 13,80); avec la morpholine, on obtient de même la N-morpholyl-2 phényl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline (X) (Rdt 47 %), F 168° ($C_{18}H_{17}N_3O_2$, calculé %, C 70,34; H 5,58; N 13,67; trouvé %, C 70,78; H 5,64; N 13,97). Les dérivés (IX) et (X) sont titrables en milieu acétique par l'acide perchlorique; leurs chlorhydrates sont facilement hydrolysés en milieu aqueux.

Des essais pour préparer les composés (IX) et (X) par condensation de l'anthranilate de méthyle avec respectivement la N_1-phényl N_2-pentaméthylène S-méthyl isothiourée et la N_1-phényl N_2-diéthylèneoxy S-méthyl isothiourée, n'ont permis d'obtenir les composés cherchés qu'avec des rendements de l'ordre de 5 %.

On sait que, dans certaines pyrimidines, le radical méthylmercapto en position 2 peut réagir avec les amines primaires ou secondaires pour conduire à des alcoylamino et dialcoylamino-2 pyrimidines. C'est pourquoi, nous avons étudié l'action de la pipéridine à son point d'ébullition sur la méthylmercapto-2 phényl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline (XI) [7]. Dans ces conditions, la fonction méthylmercapto n'est pratiquement pas touchée; l'aniline ne réagit qu'à haute température (300°) et avec un mauvais rendement [3]. Des essais pour obtenir la méthylsulfonyl-2 phényl-3 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline, par action du perhydrol sur (XI), en milieu acétique ont échoué; le seul produit de la réaction paraît être l'hydroxy-2 oxo-4 dihydro-3.4 quinazoline (VII).

(*) Séance du 21 décembre 1964.

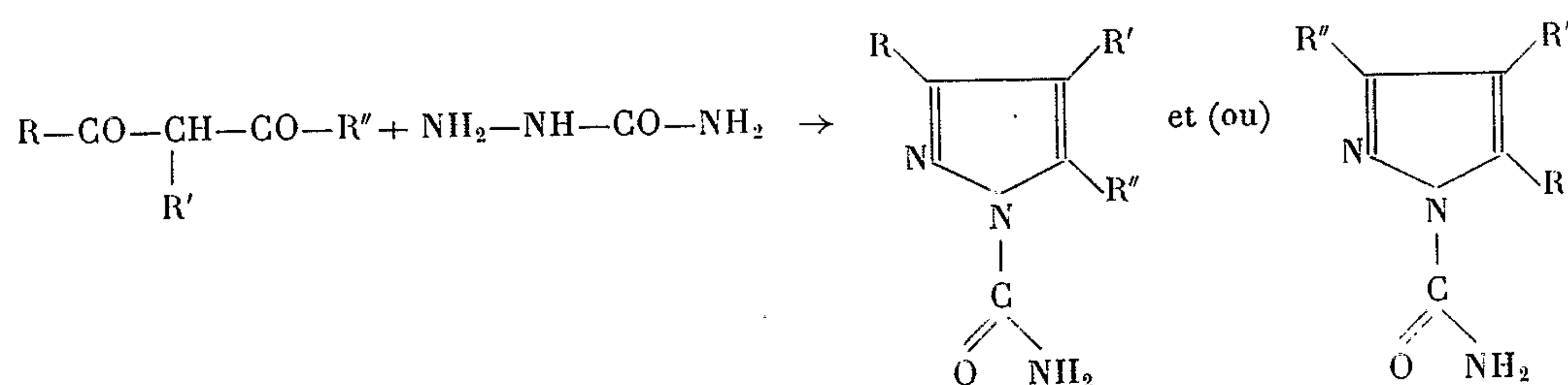
(1) M. L. Gujrac et coll., *Ind. J. Med. Res.*, 43, 1955, p. 637.
(2) J. Boissier, C. Dumon et C. Malen, *Therapie*, 13, 1958, p. 30.
(3) Mc Coy, *Amer. Chem. J.*, 21, 1899, p. 111.
(4) Paal et Buch, *Ber.*, 22, 1889, p. 2690.
(5) H. L. Wheeler, T. B. Johnson et D. F. Mc Farland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 25, 1903, p. 798.
(6) Mc Coy, *Ber.*, 30, 1897, p. 1682.
(7) J. E. Mc Carty et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 964.
(8) Les points de fusion sont pris au bloc Kofler.

(Laboratoire Roger Bellon,
159, avenue du Roule, Neuilly-sur-Seine, Seine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches dans la série des azoles : N-carboxamidopyrazoles.* Note (*) de MM. **José Elguero** et **Robert Jacquier**, transmise par M. Max Mousseron.

Les méthyl-3 et méthyl-5 carboxamido-1 pyrazoles résultant de l'action du chlorhydrate de semicarbazide sur divers dérivés de l'aldéhyde acétylacétique sont identifiés par leurs spectres de résonance magnétique nucléaire et ultraviolet. Quelques N-carboxamidopyrazoles symétriquement substitués sont également étudiés.

L'action d'un sel de semicarbazide sur une β-dicétone dissymétrique peut en principe conduire à deux N-carboxamidopyrazoles isomères :



Si les réactions analogues données par les hydrazines substituées ont fait l'objet de nombreux travaux [(1), (2), (3)], seule la condensation de l'aldéhyde acétylacétique avec le semicarbazide a été particulièrement étudiée, sans d'ailleurs que la structure des produits formés puisse être considérée comme rigoureusement établie.

En cyclisant la semicarbazone du benzoate de l'hydroxyméthylène-acétone, Auwers et Daniel (4) isolent un produit F 127-128° qu'ils considèrent comme le méthyl-3 carboxamido-1 pyrazole (I); par action du chlorhydrate de semicarbazide sur le diacétal de l'aldéhyde β-éthoxy-crotonique, les mêmes auteurs obtiennent un produit différent qui serait le méthyl-5 carboxamido-1 pyrazole (II); le mélange de (I) et de (II) fond à 98-100°; ces deux produits donnent des dérivés bromés en 4 différents et enfin (II) conduit à (I) par simple chauffage.

Franke et Kraft [(5), (6)], en traitant par le chlorhydrate de semicarbazide soit le diacétal de l'aldéhyde β-méthoxycrotonique, soit le tétracétal de l'aldéhyde acétylacétique, soit la diméthoxy-4.4 butanone-2, indiquent isoler uniquement (II), F 116° (ce qui, à partir de la diméthoxy-4.4 butanone-2, est *a priori* surprenant), transformé par chauffage en (I), F 127°.

Enfin Burness (7), dans la même réaction à partir de la diméthoxy-4.4 butanone-2, obtient un produit F 123,5-124°,5 auquel il attribue la structure (I), car il l'isole également par cyclisation de la semicarbazone intermédiaire.

Il faut cependant noter que, dans le cas d'un composé β-dicarbonylé dissymétrique, la protection successive des deux carbonyles sous la forme soit d'acétal, soit d'ester ou d'éther énolique, n'est souvent qu'apparente [*cf.* (3)]; l'action d'hydrazines ou d'hydrazides peut s'accompagner d'une hydrolyse totale ou partielle, et de ce fait, la structure des pyrazoles obtenus ne peut être considérée comme établie. Nous avons de même montré (8) que si l'on ne se place pas dans des conditions bien précises, la cyclisation de la N-méthylhydrazone de la diméthoxy-4.4 butanone-2 conduit, contrairement aux indications de Burness (7), à un mélange de pyrazoles. Notons qu'en ce qui concerne le produit (I), cet auteur signale un double point de fusion, avec fusion partielle à 94-96°; il s'agit donc vraisemblablement d'un mélange de (I) et de (II). Nous avons de notre côté, dans la même réaction, constamment isolé des mélanges fondant à 98-99° [point de fusion du mélange selon Auwers et Daniel (4)]. Par chauffage, ils conduisent à (I), donnant par action du brome dans le chloroforme le méthyl-3 bromo-4 carboxamido-1 pyrazole (III), F 150-151° (4).

L'action d'un mélange de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de potassium dans l'eau sur l'acétylacétaldéhyde libre (9) conduit à la bis-semicarbazone, F 242° (4).

Afin de vérifier les structures de (I) et de (II), nous avons étudié leurs spectres R. M. N. que nous avons également comparés à ceux de N-carboxamidopyrazoles dérivant de β-dicétones symétriques :

Carboxamido-1 pyrazole (IV), F 140-141° (10). Par action du brome dans le chloroforme, on obtient le bromo-4 carboxamido-1 pyrazole (V), F 187-189° (alcool). (Analyse : trouvé %, C 25,48 H 2,33).

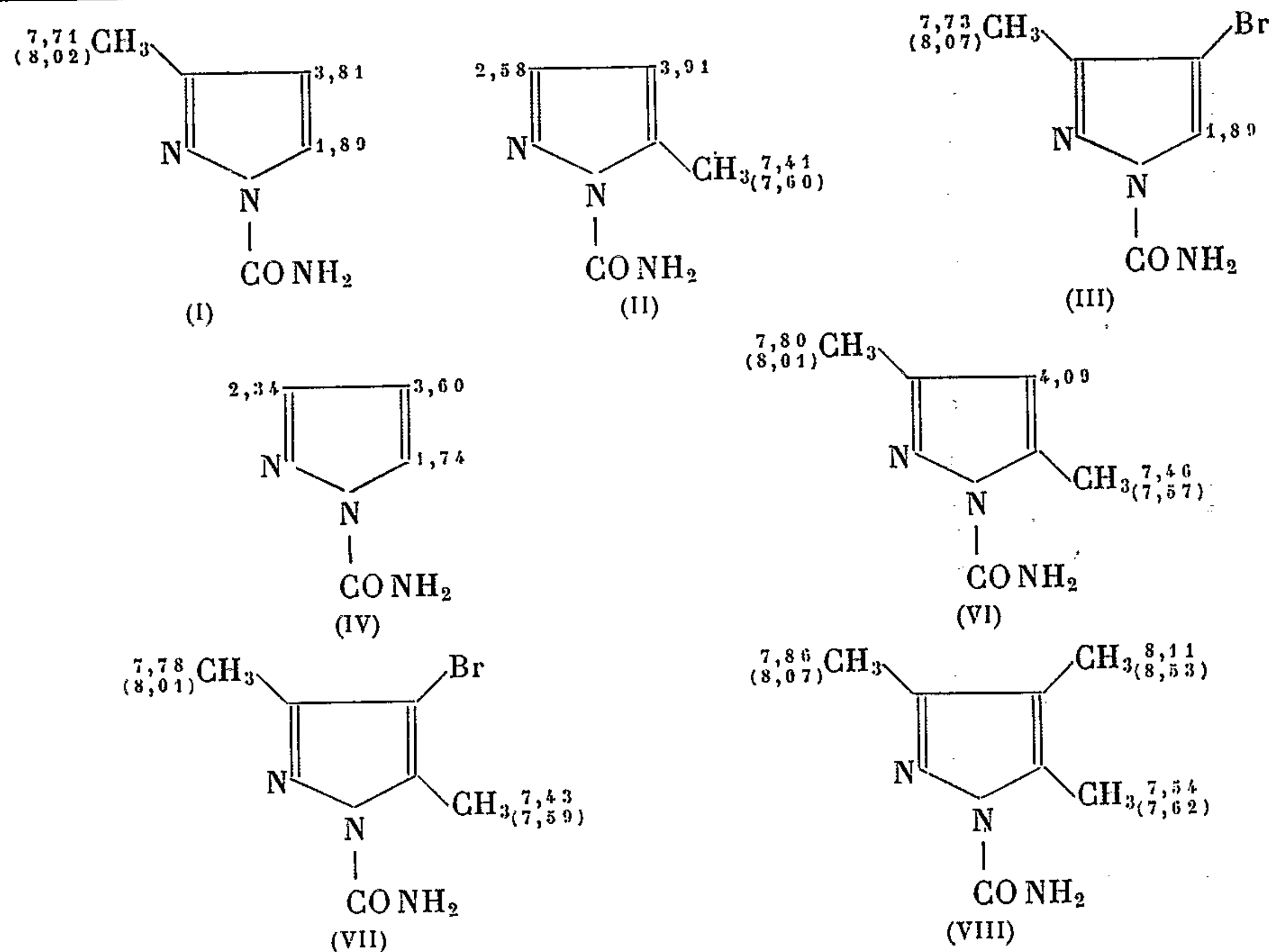
Carboxamido-1 diméthyl-3.5 pyrazole (VI), F 113°,5 [(11), (12), (13)]. Sa bromation conduit au dérivé bromo-4 correspondant (VII), F 152-153° (alcool). (Analyse : trouvé %, C 33,29 H 3,69).

Carboxamido-1 triméthyl-3.4.5 pyrazole (VIII), F 150° (12).

L'étude R. M. N. à 60 Mc/s (appareil HR-Varian V-4311) dans $CDCl_3$ et C_6H_6 montre qu'il s'agit bien pour (I) et (II) d'une isomérie et non d'un dimorphisme, et en même temps confirme les structures données par Auwers et Daniel (4). A l'exception de (V) qui est insoluble dans les deux solvants utilisés, les glissements chimiques sont indiqués ci-après en valeurs de τ (entre parenthèses les valeurs dans le benzène).

Les attributions des signaux reposent sur les bases suivantes : le proton ou le méthyle en 4, site de plus grande densité électronique, est le plus blindé; la constante de couplage J_{45} est constamment supérieure à J_{34} [(14), (15)] (J_{34} est généralement difficile à mesurer avec précision, les composantes des multiplets n'étant pas toujours bien résolues). Pour (I) on trouve $J_{45} = 2,55$ c/s; pour (IV) $J_{34} = 1,65$ c/s et $J_{45} = 2,75$ c/s.

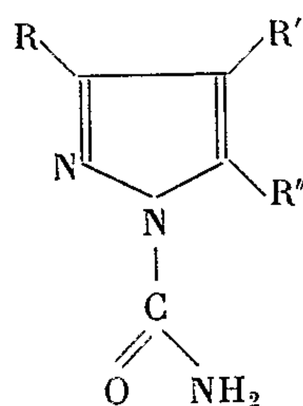
Remarquons que, comme dans le cas des N-arylpyrazoles (15), la N-substitution déblinde davantage le proton en 5 que le proton en 3.



Le spectre R. M. N. du mélange F 98-99°, que nous avons obtenu par action du chlorhydrate de semicarbazide sur la diméthoxy-4.4 butanone-2, indique qu'il contient environ 40 % de (I) et 60 % de (II).

Les spectres ultraviolets dans l'alcool 95 (tableau I) montrent, comme il est courant en série pyrazolique [(2), (16)], que les effets bathochromes sont additifs; ainsi en prenant comme base la valeur 233 mμ de (IV), on peut calculer l'emplacement du maximum des dérivés à 1 mμ près, en utilisant les incréments suivants : CH_3 en 3, + 4 mμ; CH_3 en 4, + 8 mμ; CH_3 en 5, — 1 mμ; Br en 4, + 11,5 mμ.

TABLEAU I.



	R.	R'.	R''.	Alcool 95. λ_{max} (mμ).	ε_{max}.
(IV)	H	H	H	233	9 600
(V)	H	Br	H	245	7 900
(I)	CH_3	H	H	237,5	12 700
(III)	CH_3	Br	H	248	10 700
(II)	H	H	CH_3	232,5	7 000
(VI)	CH_3	H	CH_3	235	10 600
(VII)	CH_3	Br	CH_3	246,5	8 700
(VIII)	CH_3	CH_3	CH_3	244	9 200

L'étude ultraviolette confirme les résultats R.M.N. pour le couple (I)-(II), et démontre qu'il s'agit bien de deux produits différents, dont le moins encombré (I) présente un sommet plus intense et à une plus grande longueur d'onde. La connaissance des coefficients d'extinction molaire des isomères purs permet de calculer la composition du mélange F 98-99° : 43 % de (I) et 57 % de (II).

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) T. L. Jacobs, *in* R. C. Erdelfield, *Heterocyclic Compounds*, Wiley, 5, 1957, p. 91.
(2) J. Elguero, *Thèse Université*, Montpellier, 1961.
(3) R. Jacquier et G. Maury, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2500.
(4) K. von Auwers et W. Daniel, *J. prakt. Chem.*, 110, 1925, p. 235.
(5) W. Franke et R. Kraft, *Chem. Ber.*, 86, 1953, p. 797.
(6) W. Franke et R. Kraft, *Angew. Chem.*, 67, 1956, p. 395.
(7) D. M. Burness, *J. org. Chem.*, 21, 1956, p. 97.
(8) R. Jacquier et J. Elguero, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 199.
(9) J. Boileau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 761.
(10) T. V. Protopova et A. P. Skoldinov, *J. gen. Chem.* (U. R. S. S.), 27, 1957, p. 1276.
(11) L. Bouveault, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 20, 1898, p. 77.
(12) T. Posner, *Ber.*, 34, 1901, p. 3973.
(13) F. L. Scott, D. G. O'Donovan, M. R. Kennedy et J. Reilly, *J. org. Chem.*, 22, 1957, p. 820.
(14) J. K. Williams, *J. org. Chem.*, 29, 1964, p. 1377.
(15) J. Elguero, J.-L. Imbach et R. Jacquier (à paraître).
(16) D. Dal Monte, A. Mangini et R. Passerini, *Gazz. chim. ital.*, 86, 1956, p. 797.

(*Service Chimie M. P. C. 1, Faculté des Sciences,*
École Nationale Supérieure de Chimie,
8, *rue de l'Ecole Normale, Montpellier.*)

CHIMIE DES COMPLEXES. — *Complexes de cobalt et d'adénine.* Note (*) de Mlle **Jeanne Brigando** et Mme **Denise Colaïtis** [1], présentée par M. Paul Pascal.

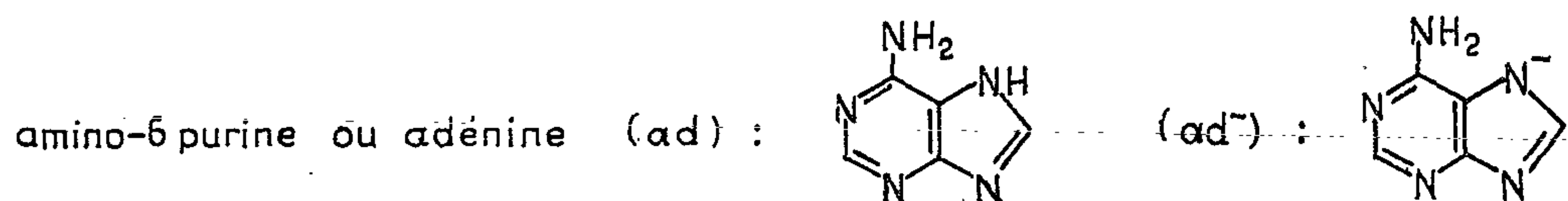
Deux complexes chélatés de cobalt et d'adénine ont été isolés : 1° un complexe cobalteux, le dihydroxoadéninecobalt-II, $Co(C_5H_5N_5)(OH)_2$ (I), insoluble dans l'eau, paramagnétique, $4s$, $4p^3$, tétraédrique; 2° un complexe interne cobaltique, le dihydroxoadéninecobalt-III, $Co(C_5H_4N_5)(OH)_2$, (II), soluble dans l'eau (7 %) et dans l'alcool (3 %), paramagnétique, $3d\ 4s\ 4p^2$, de structure carrée.

L'adénine ou 6-aminopurine ($C_5H_5N_5$) est un des constituants des acides nucléiques. D'après les courbes de titrages conductimétrique et potentiométrique, ce composé possède une fonction basique faible, pK 4,20 et une fonction acide faible pK 9,90, valeurs du même ordre que celles indiquées dans la littérature [2]. En milieu acide, ce serait le groupe NH_2, plus dissocié que le groupe imidazole qui prendrait la forme cationique, en milieu alcalin le groupe actif serait la fonction NH du noyau imidazole.

Une réaction entre l'adénine et quelques sels de métaux divalents a été mise en évidence par différents auteurs [3]. Liquier Milward a isolé un composé brun dont le rapport cobalt/adénine est voisin de 1. Il a fait agir une solution de chlorure cobalteux (0,01 M) sur une solution équimoléculaire d'adénine à des pH compris entre 7,3 et 8,5 et a séparé le composé brun insoluble qui se forme.

Si nous ajoutons progressivement de l'hydroxyde de sodium à une solution de chlorure cobalteux et d'adénine en proportions équimoléculaires (0,01 M) en opérant sous courant d'azote, solutions préparées avec de l'eau distillée bouillie, un précipité de couleur rose mauve apparaît quand le pH atteint 7,40. On note un abaissement du pH du milieu par rapport aux pH respectifs des solutions de chlorure cobalteux et d'adénine de même concentration moléculaire, traitées dans les mêmes conditions. La courbe de titrage potentiométrique présente une variation brusque de pH pour le rapport OH/Co = 2, ce qui confirme, comme nous le verrons plus loin, l'association de deux groupes hydroxyles au cobalt. Si l'on continue l'addition de soude, le précipité violet formé se dissout progressivement. La dissolution totale a lieu à pH 12,1 pour quatre équivalents de soude.

Le précipité qui se forme à pH 7,4, isolé, lavé à l'eau bouillie afin d'éliminer tout le chlore ionisable, puis à l'alcool, est séché sous vide.



Produit de couleur bleu nuit (I*a*), insoluble dans l'eau, sa composition chimique $Co_{II}ad(OH)_2$ a été déterminée par dosages de Co, C, H, et le degré de valence du cobalt par polarographie.

Comme la composition du complexe varie avec le rapport des réactifs ad/Co ce dernier, au cours de cette étude, a été fixé à 1.

En se plaçant dans les conditions opératoires de Liquier Milward, c'est-à-dire sans prendre de précautions spéciales pour éviter l'oxydation, le complexe de couleur brun clair renferme un mélange de sels cobalteux et colbatique (polarographie). De plus, cette méthode, en raison de la faible solubilité de l'adénine, 1 partie dans 1100 parties d'eau à la température ordinaire n'est pratiquement pas applicable.

Il en est différemment, si nous partons d'une solution aqueuse d'adénate de sodium (OH/ad) = 1 très soluble : une solution d'adénate est ajoutée à une solution de chlorure cobalteux en évitant l'oxydation, concentration respective des réactifs 0,4 M, pH du mélange 6,46. Le précipité (I*b*) qui se forme est traité comme (I*a*). (I*b*) correspond également au dihydroxo-adénine cobalt-II. Pourcentages rapportés au produit anhydre (eau : 10,5%): calculé %, Co 25,8; C 26,3; H 3,08; N 30,6; trouvé %, Co 26,3; C 26,3; H 4,2; N 30,3. Le composé, de couleur bleu nuit, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, se dissout dans les acides étendus (HCl 0,01 M); il donne dans la soude (0,1 M) une solution brune.

Les spectres d'absorption lumineuse d'une solution dans HCl 0,02 M pH 2,69 et dans le tampon Michaelis pH 4,69 sont identiques. On observe une absorption continue dans le visible et le proche ultraviolet avec deux maximums secondaires vers 5100 et 3500 Å; une bande dans l'ultraviolet (maximum : 2620 Å, log = 4,12; minimum : 2280 Å, log ε = 3,5) très voisine de celle de la solution aqueuse d'adénine de pH 6,24. La loi de Beer s'applique. Elle a été vérifiée pour des concentrations de 6.10^{-4} M à $0,75.10^{-4}$ M, de 5200 à 2800 Å.

Ce complexe est paramagnétique. La loi de Curie-Weiss est suivie de —194 à 18°C. La susceptibilité par gramme peut être exprimée dans cet intervalle par $\chi(T + 42) = 11.820.10^{-6}$. Le moment magnétique 4,64 μB indique trois électrons célibataires : configuration électronique $4s$, $4p^3$, structure tétraédrique. Le cobalt serait relié par quatre liaisons covalentes aux deux oxygènes des deux hydroxyles et à deux des atomes d'azote, vraisemblablement celui du groupe amine du noyau pyrimidique et celui du groupe imine du noyau imidazole.

L'oxydation de ce composé a été étudiée. Le principe consiste :

1° à dissoudre le produit encore humide, lavé seulement à l'eau, dans une solution étendue d'hydroxyde de sodium ou de potassium (IN). L'addition d'alcali est accompagnée de mesures de pH; afin d'obtenir ultérieurement une oxydation totale, il est nécessaire d'atteindre une zone

de pH élevé, de l'ordre de 12,6 qui s'identifie pour la solution donnée, à la partie tamponnée de la courbe de titrage;

2° à oxyder cette solution par un courant d'air décarbonaté pendant plusieurs heures;

3° à précipiter par un mélange alcool-éther.

Le précipité lavé au mélange alcool-éther jusqu'à élimination totale d'alcali, puis à l'éther, est séché sous vide. Le composé isolé (II) est le dihydroxoadénine cobalt-III, $Co_{III}ad^{-}(OH)_2$, nH_2O avec n voisin de 2. Pourcentages rapportés au produit anhydre (eau 12,9 %) : calculé %, Co 26,0; C 26,4; H 2,6; N 30,4; trouvé %, Co 25,7; C 26,0; H 3,58; N 30,2; K ou Na, traces. Le cobalt est à l'état trivalent (polarographie). Le produit de couleur brun gris est soluble dans l'eau (7 %), dans l'alcool (3 %). Les solubilités sont déterminées par dosage de cobalt des solutions saturées ($t = 18°$). La molécule n'est pas condensée. Son poids moléculaire 230 trouvé par cryoscopie, rapporté au produit anhydre a une valeur très voisine du poids moléculaire théorique 227.

Ce composé est une base faible. L'étude conductimétrique d'une solution aqueuse 10^{-3} M de pH 9,85 par HCl 0,2 N, indique deux basicités titrables. En superposant les courbes de titrages potentiométrique et conductimétrique, la première basicité apparaît à pH 4,15; la deuxième à pH 3,15; au cours de la neutralisation, on observe la formation d'un précipité entre les pH 7,4 et 5,4. Le phénomène est réversible. La solution acide de pH 2,65 qui correspond à l'addition de 4 équivalents d'acide chlorhydrique précipite en retour, à pH 6,18 pour 3,2 équivalents de soude ajoutés.

Le spectre d'absorption lumineux de (II) en solution aqueuse est différent de celui de (I). Le composé est plus absorbant dans le visible, le premier maximum secondaire a disparu, la bande dans l'ultraviolet est peu marquée (maximum : 2 680 Å, $\log \varepsilon = 4,08$; minimum : 2 480 Å, $\log \varepsilon = 4,02$). Les solutions suivent la loi de Beer.

Le spectre de diffraction de rayons X présente des raies caractéristiques : on ne retrouve aucune raie de l'adénine.

Ce composé est paramagnétique. La susceptibilité peut s'exprimer entre — 194 et + 18°C par la relation $\chi(T + 48) = 4\,020 \cdot 10^{-6}$. Le moment magnétique atteint 2,70 μ. Le complexe avec ses deux électrons célibataires, configuration électronique $3d\,4s\,4p^2$, présente une structure carrée. Le cobalt serait relié par quatre liaisons covalentes et coplanaires aux mêmes groupes chimiques que pour le sel cobalteux, dans les deux cas la coordinence de l'adénine égale deux. Afin de satisfaire la trivalence du cobalt, il est nécessaire d'admettre l'ionisation du groupe imine, ionisation déjà rencontrée dans le cas des complexes cobalt-imidazole et nickel-imidazole ([4]).

(I) et (II) ont des décompositions thermiques sensiblement identiques. La perte en eau a lieu vers 80°; chauffés à l'air à 150°/h, les dérivés anhydres subissent lentement, jusqu'au voisinage de 300°, une perte de poids

rapportée à la molécule-gramme sensiblement équivalente à 2OH, puis ils se décomposent brutalement de 300 à 400° environ pour donner, vers 500°, l'oxyde Co_3O_4. Parallèlement, les courbes d'analyse thermique différentielle indiquent jusqu'à 300°, une décomposition légèrement endothermique, puis présentent entre 300 et 400° deux pics aigus exothermiques suivis d'une réaction exothermique ménagée qui se poursuit lentement au-delà de 400°, et doit correspondre, entre autres, à l'oxydation du cobalt. Les courbes A. T. D. des composés sont très différentes de celles de l'adénine; elles confirment que les dérivés sont non sublimables et infusibles.

Les polarogrammes ont été effectués en solution aqueuse en présence d'électrolyte indifférent (KCl 0,2 M). Les polarogrammes du composé (I) insoluble dans l'eau ont été effectués à partir de solutions dans HCl M/100 et également dans le tampon de Michaëlis. Dans le cas du composé cobaltique (II) le rapport d'intensité des courants limites des deux vagues caractéristiques est égal à 2, mais l'intensité du courant de diffusion ne correspond pas à la valeur théorique contrôlée sur une solution témoin de chlorure cobalteux; la proportion de cobalt dissimulé atteint 70 %.

Nous poursuivons l'étude de l'évolution du complexe II en milieu neutre et acide.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Mireille Morel.

(2) A. ALBERT et D. J. BROWN, *J. Chem. Soc.*, 2, 1954, p. 2060.

(3) M. CALVIN et K. W. WILSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 2003; J. L. MILWARD, *Nature*, 167, 1951, p. 1068; A. ALBERT et D. J. BROWN, *J. Chem. Soc.*, 2, 1954, p. 2060; T. R. HARKINS et H. FREISER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1132.

(4) C. TERLON et J. BRIGANDO, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2069; J. BRIGANDO et D. COLAÏTIS, *Ibid.*, 256, 1963, p. 5574.

(*Chimie P. C. B. IV, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e*
et Chimie des Solides, Sorbonne,
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

RADIOGÉOLOGIE. — *Age de quelques formations cristallophylliennes et granitiques du Pays de Léon (Finistère).* Note (*) de Mme **Sarah Deutsch** et M. **Louis Chauris**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le Pays de Léon, situé à l'extrêmité nord-occidentale du Massif armoricain, est formé par un anticlinorium métamorphique orienté Ouest-Sud-Ouest - Est-Nord-Est et traversé par divers massifs granitiques.

Si les principaux ensembles cristallophylliens semblent s'être constitués aux dépens des formations briovériennes, l'âge de leur métamorphisme demeure inconnu. De même, par suite de l'absence d'arguments stratigraphiques, l'époque de la mise en place des différents granites reste indéterminée.

Afin de circonscrire ces problèmes, des mesures d'âge ont été effectuées sur :

— le gneiss migmatitique de Plounevez-Lochrist au Nord du Pays de Léon;

— les gneiss de Brest, en contact avec les quartzophyllades de l'Elorn, à la bordure Sud du pays (1);

— le granite stannifère de Saint-Renan - Kersaint (2);

— le granite de l'Aber-Ildut.

Le levé cartographique établit la postériorité du granite de Saint-Renan - Kersaint vis-à-vis des gneiss de Brest et son antériorité par rapport au granite de l'Aber-Ildut.

1. Méthodes utilisées et résultats. — Les résultats des âges Sr/Rb sur minéraux séparés et sur roches totales, ainsi que les âges Pb/U sur zircons sont donnés dans le tableau suivant.

Les mesures des teneurs en strontium, rubidium, plomb et uranium ont été faites au spectromètre de masse par la technique de dilution isotopique [(3), (4), (5)].

2. Interprétation géologique des résultats. — *Granite de l'Aber-Ildut.* — Les âges obtenus par les trois rapports isotopiques du zircon sont presque concordants; ils permettent de situer la mise en place de ce granite vers 300 millions d'années (m. a.). L'âge Sr/Rb de la biotite, en accord avec celui du zircon, indique l'absence de processus métamorphique ou magmatique importants postérieurs à cette date.

Granite de Saint-Renan. — Les âges isotopiques du zircon sont, ici aussi, presque concordants. La formation de cette roche remonterait donc aux environs de 350 m. a., valeur qui est confirmée par l'âge Sr/Rb de la roche totale.

Les âges Sr/Rb de la biotite et de la muscovite semblent un peu plus jeunes (330 m. a.). Le « rajeunissement » de ces minéraux se constate

souvent. Il ne peut être rapporté actuellement à aucun phénomène géologique précis.

Gneiss de Plounevez-Lochrist. — La roche totale et trois minéraux ont le même âge calculé avec un strontium commun dont le rapport 87/86 est de 0,716, déterminé par la méthode des isochrones (6).

Ce strontium commun, légèrement radiogénique, présent dans les différents minéraux (y compris le feldspath calcique), indique qu'une

Localité.	Type pétrographique.	Minéraux analysés.	Ages (m. a.). Sr/Rb (*).	$^{207}Pb/^{206}Pb$.	$^{207}Pb/^{235}U$ (**).	$^{206}Pb/^{238}U$.
Plounevez-Lochrist (carrière de Pont-ar-Rest)	Gneiss œillé à gros feldspath potassique, plagioclase, quartz, biotite, muscovite (apatite, tourmaline)	RT....	320 ± 45 (***)	-	-	-
		B......	314 ± 15	-	-	-
		M......	321 ± 15	-	-	-
		F......	322 ± 80	-	-	-
		Z......	-	444 ± 20	364 ± 10	351 ± 10
Penfeld, près Brest (carrière de Pont-Cabioch)	Gneiss ± mylonitique, à oligoclase, feldspath potassique, quartz, biotite et amphibole	B......	300 ± 15	-	-	-
		Z......	-	460 ± 70	458 ± 30	459 ± 15
Saint-Renan (carrière de Langongar)	Granite à grain fin, microcline, albite-oligoclase et deux micas	RT....	320 ± 40	-	-	-
		B......	335 ± 15	-	-	-
		M....	325 ± 15	-	-	-
		F......	295 ± 50	-	-	-
		Z......	-	347 ± 30	348 ± 10	348 ± 10
Aber-Ildut (carrière de Glizit)	Granite porphyroïde à orthose, andésine, quartz, et biotite	B......	310 ± 15	-	-	-
		Z......	-	278 ± 30	272 ± 8	271 ± 8

RT, roche totale; B, biotite; M, muscovite; F, feldspath; Z, zircon.

(*) λ Rb = 1,39. 10^{-11} an^{-1}.

(**) λ ^{238}U = 1,54. 10^{-10} an^{-1}; ^{235}U = 9,72. 10^{-10} an^{-1}.

(***) Pour tous les minéraux de cette roche, $^{87}Sr/^{86}Sr$ commun = 0,716; pour les autres roches, $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0,708.

homogénéisation plus ou moins complète de cet élément, et par suite de la roche, se serait produite vers 320 m. a.

L'événement ainsi daté serait la migmatisation du gneiss.

Les âges isotopiques des zircons sont discordants. L'interprétation la plus probable d'une telle discordance conduit à attribuer à ce minéral un âge de cristallisation $\geqq$ 450 m. a. Si ces zircons ne sont pas d'origine détritique, l'âge minimal de la formation du gneiss, antérieure à la migmatisation, serait ainsi déterminé. Dans le cas contraire, ces zircons proviendraient d'un socle ayant un âge supérieur à 450 m. a.

Gneiss de Brest. — Les trois âges isotopiques des zircons sont légèrement discordants, si l'on tient compte de l'incertitude de 70 m. a. sur l'âge 207/206. L'âge de cristallisation de ce minéral est vraisemblablement $\geqq$ 460 m. a. Si ces zircons ne sont pas d'origine détritique, leur âge correspondrait,

comme plus haut, à celui de la formation du gneiss. Dans le cas contraire, l'existence de formations antérieures au gneiss serait établie.

La biotite présente un âge Sr/Rb d'environ 300 m. a. Celui-ci indique qu'un événement tardif de l'orogenèse hercynienne a affecté le gneiss de Brest; ce serait éventuellement la formation de l'accident tectonique majeur responsable de la texture mylonitique du gneiss et de son contact anormal avec les quartzophyllades de l'Elorn ([1]).

CONCLUSIONS. — L'ensemble des mesures d'âges faites par différentes méthodes permet de rattacher à l'époque carbonifère les deux granites étudiés ainsi que la migmatisation du gneiss de Plounevez-Lochrist. Quant aux quelques mesures effectuées sur les zircons des gneiss, elles laissent seulement entrevoir l'existence de formations plus anciennes ($\geqq$ 450 m. a.) dont l'âge sera précisé par des mesures en cours. Il n'y a pas, dans cette région, d'évidence géochronologique d'événement géologique important plus jeune que 300 m. a.

Par ailleurs, on sait que la formation du granite de Saint-Renan a été suivie d'une greisenisation accompagnée d'une *minéralisation stannifère* ([2]). A Abbaretz, en Armorique méridionale, la muscovite des filons de quartz à cassitérite, directement associés au granite syntectonique de Nozay, a donné un âge de 330 $\pm$ 15 m. a. ([7]) : les formations des deux principaux districts stannifères bretons semblent donc être à peu près contemporaines, malgré des différences dans les types de gisements et de paragenèse.

La différence entre l'âge du granite de Saint-Renan et celui du granite de l'Aber-Ildut indique que la mise en place des divers granites du Pays de Léon s'est échelonnée sur une période de quelques dizaines de millions d'années. L'opinion selon laquelle les principaux granites bretons se rattacheraient à la *seule* phase sudète doit donc être nuancée; plus vraisemblablement, ces granites se sont formés lors de différentes phases des mouvements hercyniens, témoignant ainsi de la lente induration de l'Armorique à la fin des temps paléozoïques ([8]).

(*) Séance du 21 décembre 1964.

([1]) L. CHAURIS et J. MICHOT, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 240.

([2]) L. CHAURIS, *Les minéralisations pneumatolytiques du Massif armoricain* (*Thèse*, sous presse, dans les *Mémoires du B. R. G. M.*).

([3]) L. T. ALDRICH, G. L. DAVIS et G. W. WETHERILL, *J. Geophys. Res.*, 61, 1956, p. 215-232.

([4]) G. R. TILTON, G. L. DAVIS, G. W. WETHERILL et L. T. ALDRICH, *Trans. Amer. Geophys. Un.*, 38, 1957, p. 360-371.

([5]) M. REINHARZ, R. DELWICHE et J. KATZ, *Université Libre de Bruxelles, Service de Géologie et Géochimie nucléaires*, Presses Universitaires de Bruxelles, 1962, 40 pages.

([6]) L. O. NICOLAYSEN, *Annals N. Y. Acad. Sc.*, 91, 1961, p. 198-206.

([7]) S. DEUTSCH, Communication privée.

([8]) Une partie de l'équipement utilisé pour ce travail est la propriété de l'association EURATOM-U. L. B.-C. N. E. N., Contrat n° 013-61-7 AGEC.

(*Service de Géologie et Géochimie nucléaires
de l'Université Libre de Bruxelles
et Laboratoire de Minéralogie de l'Institut Catholique de Paris.*)

GÉOPHYSIQUE. — *Corrélations entre le dépôt de plomb 210 dans l'Antarctique et l'activité solaire.* Note (*) de MM. **Gérard Lambert**, **Mehdi Nezami** et **Jacques Labeyrie**, présentée par M. Francis Perrin.

On a mesuré la concentration du plomb 210 tout le long d'une carotte de névé provenant du continent antarctique, ce qui permet de déterminer la date de formation de ses différents niveaux. On constate ainsi que la concentration de la neige en plomb 210, ramenée au moment de la précipitation, passe par un maximum après chacun des cinq derniers maximums d'activité solaire.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que la concentration du plomb 210 (radium D) [2] dans une carotte de névé, prélevée sur le bord du continent antarctique, décroissait exponentiellement en fonction de la profondeur. La comparaison de la constante de l'exponentielle et de la période radioactive du plomb 210 a permis de fixer le taux d'accumulation du névé à $13,8 \pm 1,5$ cm d'eau par an.

A cette répartition moyenne régulière des concentrations de plomb 210, à différentes profondeurs, se superposait un certain nombre de fluctuations, d'importance inégale, qui pouvait passer pour le résultat d'erreurs de mesures. Toutefois, l'étude d'une deuxième carotte, prélevée à quelques mètres de distance de la première [3] a montré que des fluctuations comparables y étaient obtenues aux mêmes niveaux (*fig.* 1), bien que la longueur des échantillons de névé, découpés dans les carottes, ait été différente dans les deux cas (respectivement 80 et 65 cm), ce qui exclut les erreurs expérimentales, tant en cours du prélèvement que du traitement ou de la mesure.

On doit donc admettre que les fluctuations constatées existent réellement, en dépit des caractères suivants assez surprenants :

1° Chaque échantillon de névé représente l'accumulation moyenne de neige pendant une durée de deux à quatre années. Les fluctuations ne peuvent donc pas être attribuées à un phénomène local de courte durée, accidentel et aléatoire, tel que le « chasse-neige ».

2° Les fluctuations constatées sont dues à des variations de concentration du plomb 210 dans la neige au moment de sa chute : en effet, de simples variations du taux d'accumulation de la neige, supposée uniformément chargée de plomb 210, ne pourraient produire que de faibles variations de l'âge supposé des échantillons, et par suite de très faibles fluctuations de la concentration mesurée. En particulier, cette concentration ne pourrait alors, en aucun cas, être plus élevée dans un échantillon plus profond.

3° Les fluctuations présentent un caractère cyclique de période de l'ordre de 11 ans, donc voisine de celle du cycle solaire.

Afin de préciser cette dernière observation, nous avons porté sur un même graphique en fonction du temps (*fig.* 2), d'une part, la concentration du plomb 210 dans la neige, calculée au moment de sa chute (par correction de décroissance) et d'autre part, des paramètres caractéristiques de l'acti-

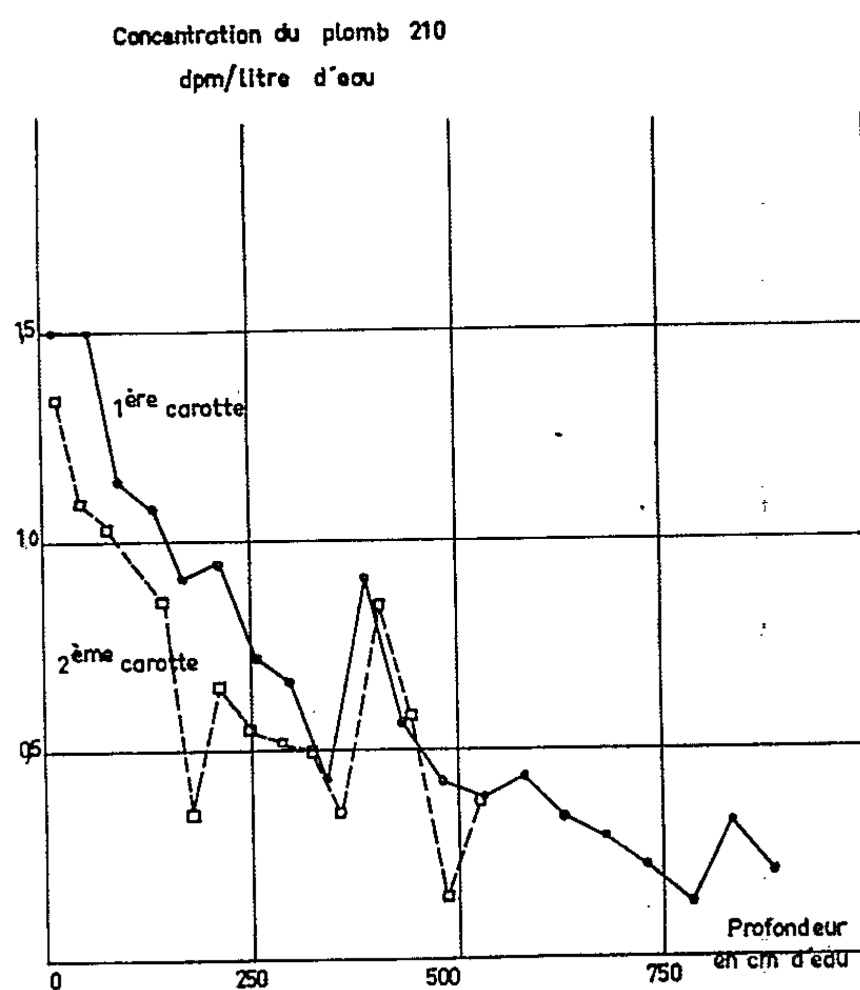


Fig. 1.

vité du Soleil : le nombre de taches et le flux annuel moyen du rayonnement solaire dans la bande des 2 800 MHz. On voit que les trois derniers maximums d'activité solaire (1958, 1947 et 1937) correspondent à des maximums de concentration du plomb 210.

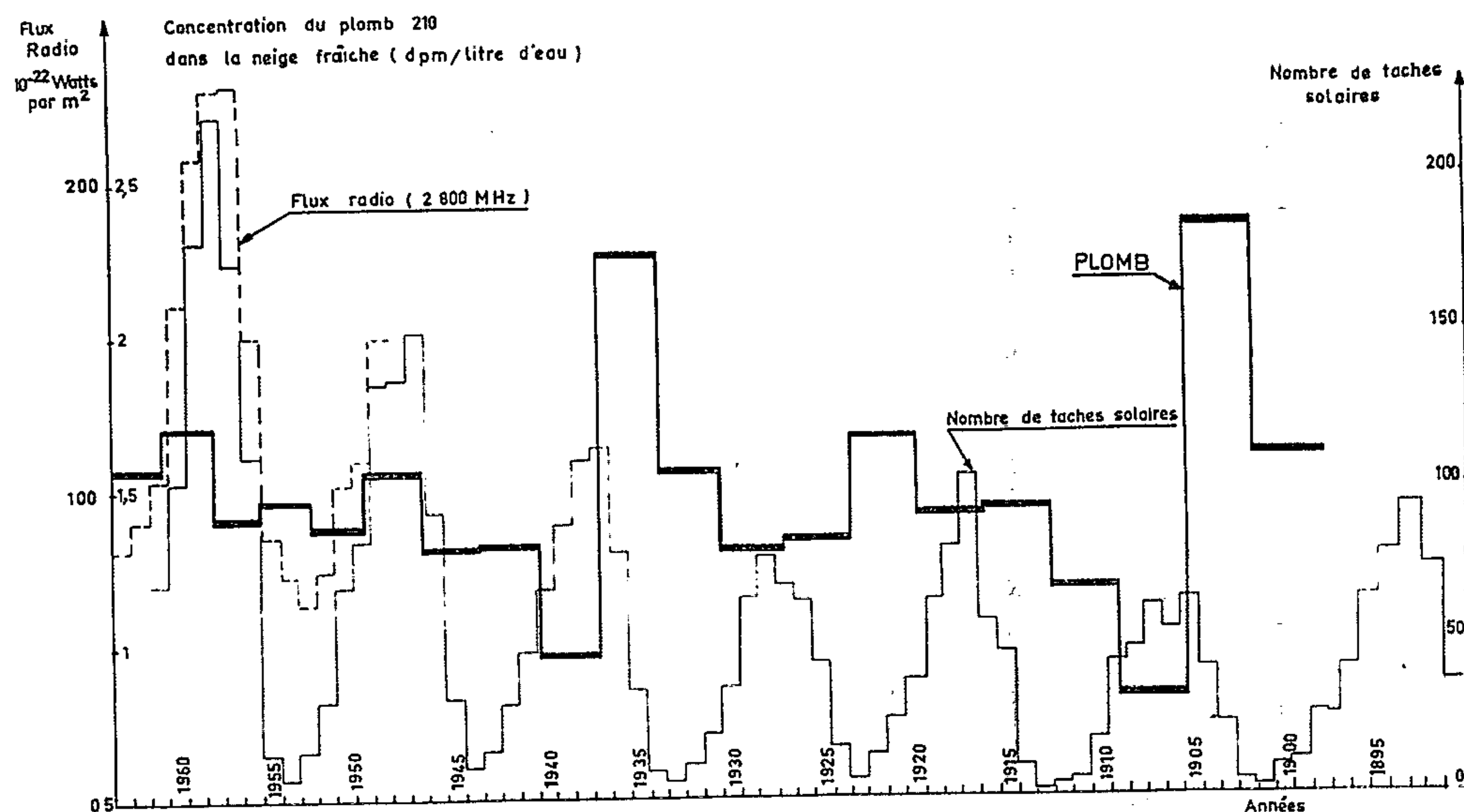


Fig. 2.

Au-delà, donc avant 1935, il ne semble plus y avoir une bonne corrélation, mais il faut observer qu'une légère erreur sur le taux annuel moyen d'accumulation de la neige produit à la longue un décalage de plusieurs années entre l'âge attribué aux échantillons et leur âge réel. De ce fait, on peut constater (*fig.* 3) que si l'on admet un taux annuel moyen d'accumulation de la neige, d'environ 15,5 cm/an, il existe une excellente corrélation entre les variations de l'activité solaire et de la concentration du plomb 210 dans la neige, ces dernières étant en retard d'environ un à deux ans.

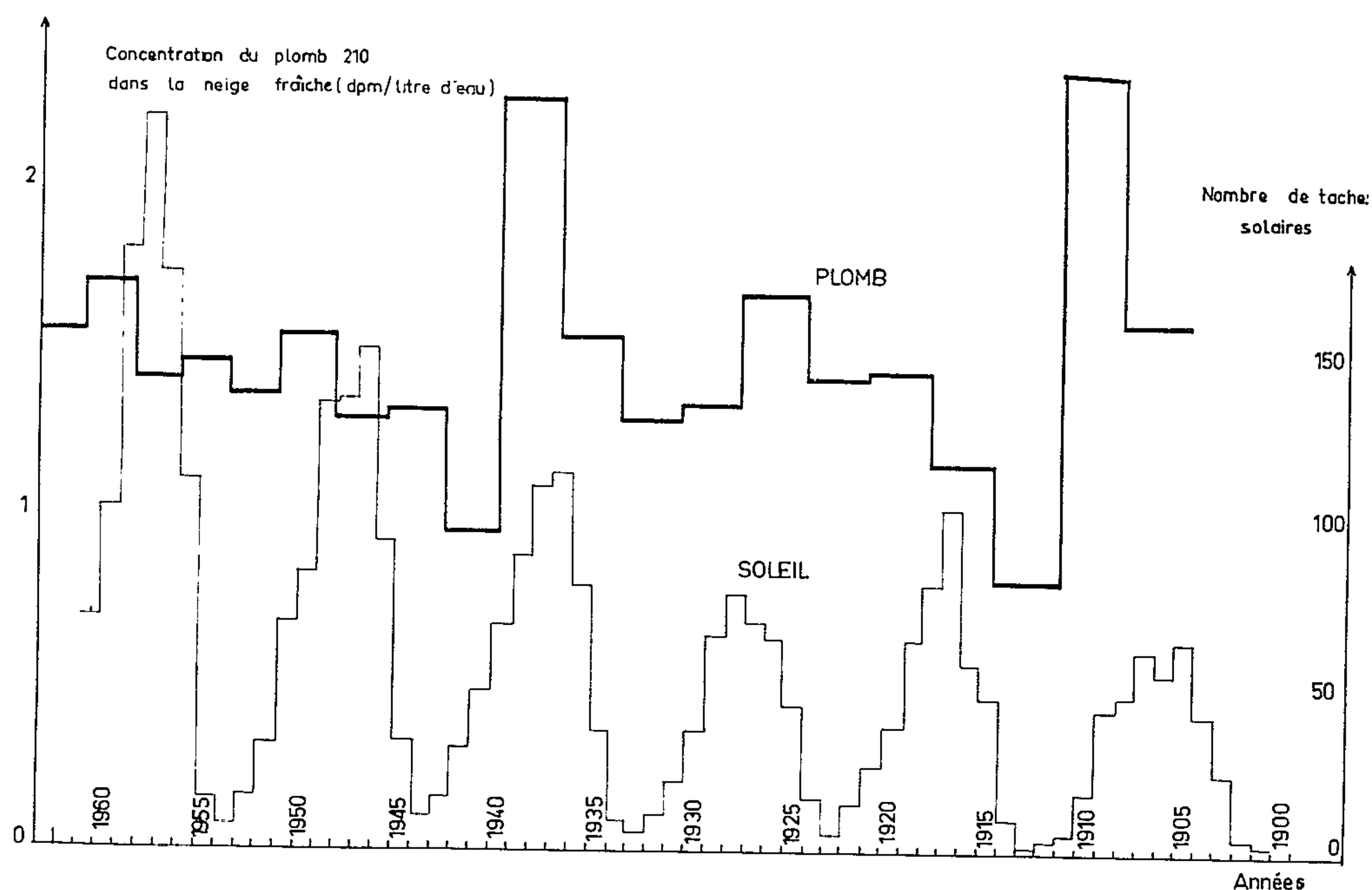


Fig. 3.

Cette valeur de 15,5 cm d'eau par an est un peu supérieure à la valeur maximale que nous avions admise de 15,3 cm qui découlait d'une valeur T = 21,4 ans pour la période du radium D. Elle serait par contre en bon accord avec une valeur de la période du plomb 210 voisine de 19 ans, donc plus proche de la valeur déterminée par J. Tobailem ([4]).

La première explication de ces corrélations qui vienne à l'esprit, serait qu'une partie importante du plomb 210 collecté par la neige soit d'origine solaire, hypothèse renforcée par le décalage d'un à deux ans constaté entre les maximums d'activité solaire et les maximums de concentration puisque cette durée correspond au temps moyen nécessaire pour le transfert des aérosols submicroniques de la stratosphère dans la troposphère [([5]), ([6])].

Toutefois, le flux de protons solaires qui atteint la Terre est très inférieur à $1,5.10^{34}$ par an (qui est le flux à grande distance de la cavité magnétique terrestre) et il faudrait dans ce cas près d'un atome de plomb 210 pour 10^{9} protons pour rendre compte des $2,5.10^{25}$ atomes de plomb 210 déposés en moyenne par an sur la Terre [([7]), ([8])]. Cette abondance relative, qui

correspond à celle de l'ensemble du plomb dans la photosphère ([9]) paraît invraisemblable pour le seul isotope 210.

Il semble donc plus logique de supposer que cette corrélation est due à une modulation, par un phénomène solaire, soit de l'apport de plomb 210 au-dessus des régions antarctiques, soit du mécanisme de précipitation au sol de ce plomb.

Bien entendu, l'existence même de ces corrélations et leur interprétation ne pourront être établies que si de nombreux carottages effectués en d'autres points de ce continent, viennent confirmer les résultats exposés ici.

(*) Séance du 30 novembre 1964.

([1]) M. Nezami, G. Lambert, C. Lorius et J. Labeyrie, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3319.

([2]) Mesuré par l'activité de son descendant Po-210.

([3]) Carottage effectué comme précédemment par C. Lorius et G. Ricou.

([4]) J. Tobailem, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 235.

([5]) G. Lambert, *Thèse*, Paris, 1963.

([6]) Rapport O. N. U., Comité scientifique des Radiations ionisantes.

([7]) G. Lambert et M. Nezami (sous presse).

([8]) E. D. Goldberg, *Symposium A. I. E. A. Datage Radioact.*, Athènes, novembre 1962.

([9]) A. Unsold, *Z. Ap.*, 24, 1948, p. 306.

(*Service d'Électronique physique,*
Centre d'Études nucléaires de Saclay, Seine-et-Oise
et *Centre des Faibles Radioactivités de Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Variations diurne et transitoires de l'intensité du champ magnétique terrestre en mer Méditerranée.* Note (*) de MM. **Roland Schlich**, **Philippe Patriat** et **Michel Ronfard**, présentée par M. Jean Coulomb.

La variation diurne de la force totale du champ magnétique terrestre a même amplitude en mer Méditerranée et en des stations continentales situées à des latitudes comparables. Les variations transitoires sont simultanées, de même sens et de même forme à l'amplitude près en chacune de ces stations. Ainsi, il n'y a pas de différence fondamentale entre les observations faites en Méditerranée et en nos stations terrestres.

En collaboration avec le Service Hydrographique de la Marine et avec l'aide de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique, l'Institut de Physique du Globe de Paris a entrepris un programme de mesures magnétiques en mer en vue de l'établissement de cartes magnétiques marines.

La réduction des mesures magnétiques effectuées en mer est faite, pour des raisons de commodité, par référence à des stations installées à terre. Pour justifier cette pratique, il est nécessaire de comparer, entre elles, les variations magnétiques observées en mer et à terre. La bouée-laboratoire de l'Institut Océanographique de Monaco, station marine fixe, offre, dans ce domaine, une possibilité intéressante que nous avons exploitée lors de notre campagne d'observations qui s'est déroulée du 22 mai au 18 juin 1964.

Pour cette étude, nous disposions de trois points d'observations :

— la bouée-laboratoire, mouillée par 42°47′N et 7°29′E, soit approximativement entre Calvi et Hyères, sur des fonds de 2 680 m; compte tenu des caractéristiques du mouillage, la bouée était susceptible de dériver dans un cercle de 2 km de rayon;

— une station côtière située à Saint-Jean-Cap-Ferrat (43°40′N, 7°19′E) où la côte est pratiquement confondue avec le rebord du plateau continental;

— une station terrestre installée à Draguignan (43°32′N, 6°28′E) à environ 40 km du rivage.

La bouée-laboratoire était équipée d'un magnétomètre à protons, construit par la Société Varian Associates, muni d'un enregistreur dont la sensibilité était de 1,25 mm/γ et la vitesse de déroulement du papier diagramme de 50 mm/h. Cet appareil ne permet que des mesures discontinues : la cadence adoptée était d'une lecture par minute; l'enregistrement obtenu se présente en « marches d'escalier ». La sonde, montée à l'intérieur d'un « poisson » étanche, était maintenue à la surface de l'eau à environ 200 m de la bouée ([1]). Aux stations terrestres, nous avons utilisé des magnétomètres à polarisation dynamique, construits

par la Société Sud-Aviation, dont un prêté par l'Institut de Physique du Globe de Strasbourg. Les vitesses d'enregistrement étaient de 60 et 50 mm/h et les sensibilités de 1 mm/γ. Pour ces appareils, les enregistrements sont continus.

En chaque station, nous avons étudié la variation diurne et les variations transitoires.

Variation diurne. — La variation diurne a été établie pour tous les jours en utilisant les valeurs horaires moyennes. Nous avons été contraints d'éliminer certaines journées pour lesquelles les observations à bord de

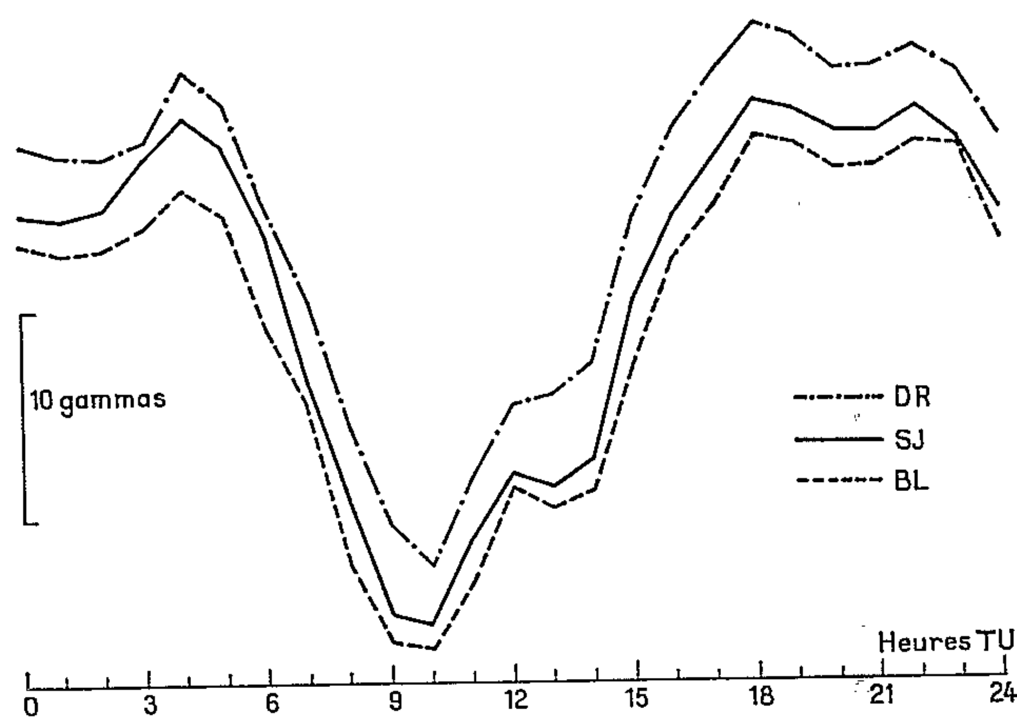


Fig. 1. — Variation diurne moyenne du champ total à Saint-Jean-Cap-Ferrat à la bouée-laboratoire et à Draguignan.
(L'origine des ordonnées est différente pour chaque courbe.)

la bouée-laboratoire apparaissaient douteuses. Pour 10 jours d'observations, par situations magnétiques calme et moyennement agitée, nous avons déterminé aux trois stations : Saint-Jean-Cap-Ferrat (SJ), bouée-laboratoire (BL) et Draguignan (DR), respectivement des amplitudes moyennes de 25,2, 24,7 et 26,1 γ. L'écart maximal entre deux stations pour une journée quelconque ne dépasse pas 5 γ, l'écart algébrique moyen étant pour les diverses stations prises deux à deux de l'ordre de 1 γ. On peut donc conclure que la variation diurne est la même aux trois stations.

Variations transitoires. — Nous avons comparé l'amplitude des variations transitoires pour lesquelles une durée pouvait être évaluée. Le mode d'enregistrement existant sur la bouée-laboratoire limite ce genre de comparaison aux phénomènes de durée supérieure à quelques minutes et introduit pour les déterminations d'amplitude un facteur d'incertitude. Les variations de durée supérieure ou égale à 5 mn se retrouvent aux trois stations, aux mêmes instants, avec des amplitudes différentes. Nous avons étudié les rapports d'amplitude DR/BL, SJ/BL et SJ/DR en fonction de la durée du phénomène. Il s'avère que, dans l'ensemble, les variations

transitoires observées à la station de Saint-Jean-Cap-Ferrat sont toujours supérieures à celles enregistrées à la station de Draguignan; le rapport d'amplitude SJ/DR demeure supérieur à 1,2. Les observations à la bouée-laboratoire sont intermédiaires tout en se rapprochant davantage de celles de Draguignan. Alors que le rapport SJ/BL varie entre 1,1 et 2 pour des perturbations de durée comprise entre 2 h et 5 mn, le rapport DR/BL varie entre 0,96 et 0,70; en particulier, pour des phénomènes de durée supérieure à 20 mn, la différence des amplitudes observées à Draguignan et à la bouée-laboratoire n'excède jamais 10 %.

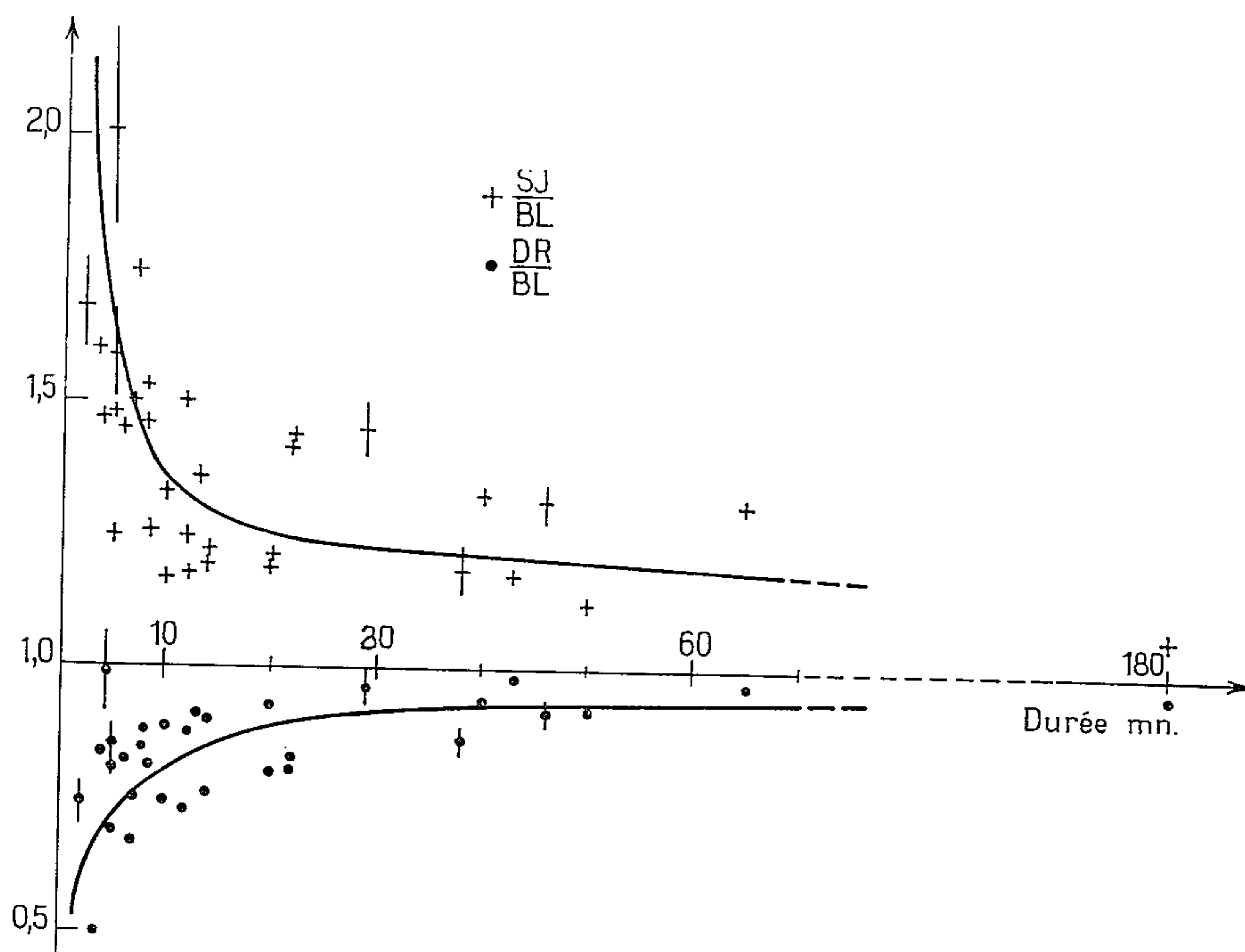


Fig. 2. — Comparaison des variations transitoires de F à Saint-Jean-Cap-Ferrat à la bouée-laboratoire et à Draguignan.

Discussion. — L'ensemble de cette analyse justifierait le choix de Draguignan comme station de référence pour un levé magnétique marin en mer Méditerranée, du moins dans le secteur de la bouée-laboratoire; par situation magnétique agitée et en présence de perturbations de courte durée, on tiendrait compte d'un facteur de correction. Il faudrait, bien entendu, pour pouvoir généraliser ce résultat, établir d'autres stations marines à différentes distances de la côte pour d'autres profondeurs et pour d'autres configurations côtières. E. Le Borgne et ses collaborateurs [(2), (3)] signalent, pour certaines stations de la Corse, des différences d'amplitude de la variation diurne et, tantôt des extinctions, tantôt des inversions des variations transitoires. Il serait utile de vérifier que cette anomalie ne se prolonge pas en Méditerranée. Hill et Mason (4)

mettent en évidence, à la limite du plateau continental, à l'entrée de la Manche et par situation magnétique calme, une variation diurne d'amplitude double de celle observée en une station continentale située à Ivybridge près de Plymouth. Ce résultat a suggéré à Roden [5] d'étudier théoriquement le comportement de la variation diurne en mer : il montre que l'amplitude de cette variation doit passer par un maximum au voisinage des côtes, plus précisément à la limite continent-océan et redevenir normale au centre de la masse liquide considérée. Ce schéma conforme aux observations de Hill et Mason n'est pas vérifié par nos expériences. Il reste que les dimensions et la configuration du bassin méditerranéen ne sont pas comparables à celles de l'Atlantique.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) R. Schlich et Ph. Patriat, *Expériences préliminaires au levé magnétique marin. Champ perturbateur de la bouée-laboratoire de l'Institut Océanographique de Monaco* (*Note I. P. G.*, n° 1, juin 1964).

(2) M. Fontaine, E. Le Borgne, J. Le Mouel et C. Plessard, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1586.

(3) M. Fontaine, *Étude comparée de l'agitation magnétique en différentes stations de la France Métropolitaine* (*Diplôme d'Études supérieures*, Faculté des Sciences de Paris, 10 novembre 1964).

(4) M. N. Hill et C. S. Mason, *Nature*, 195, n° 4839, juillet 1962, p. 365.

(5) R. B. Roden, *J. Roy. Astron. Soc.*, 8, n° 4, 1964.

(*Institut de Physique du Globe,*
4, av. de Neptune, Saint-Maur-des-Fossés, Seine.)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur la notion de midi magnétique.* Note (*) de M. **André Lebeau**, présentée par M. Jean Coulomb.

C'est Vegard qui, étudiant la variation journalière de l'aurore boréale, semble avoir le premier introduit le concept de *minuit géomagnétique*; Chapman [1] généralise cette notion et nomme *temps géomagnétique* l'angle formé par le méridien géomagnétique qui contient le Soleil et le méridien diamétralement opposé à celui qui passe par le point de la surface terrestre considéré; il est donc *midi géomagnétique* quand le Soleil se trouve dans le plan de la ligne de force géomagnétique issue de la station.

Ces notions reposent sur deux approximations qui en limitent la validité; d'une part elles utilisent la représentation géomagnétique dans laquelle on substitue au champ moyen de la Terre un champ dipôle, d'autre part elles ne tiennent aucun compte des déformations des lignes de force engendrées par les densités de courant présentes dans l'environnement terrestre. Nous nous proposons de définir un *midi magnétique* affranchi de ces limitations.

La figure 1 montre la projection sur le plan de l'équateur géomagnétique de lignes de force du champ moyen obtenues en intégrant un développement en harmoniques sphériques du potentiel de ce champ réduit aux termes qui décrivent le champ d'origine interne. On voit qu'au-delà de six rayons terrestres, la ligne de force est contenue dans le plan d'un méridien géomagnétique. A grande distance de la Terre, il est donc possible de parler de plan de la ligne de force mais ce plan ne contient plus le pied de la ligne de force. Nous définissons le *temps magnétique* par opposition au *temps géomagnétique* en susbstituant, dans la définition, le plan de la ligne de force issue de la station au plan du méridien géomagnétique passant par la station.

Les champs créés par les densités de courant extérieures à la surface terrestre peuvent être, à grande distance, des causes de déformations des lignes de force. Parmi les sources extérieures connues, courants ionosphériques, anneau de Chapman et courants sur la surface de la cavité magnétosphérique, seule la dernière est susceptible de jouer un rôle important. En effet, les courants ionosphériques deviennent une source interne pour le champ extérieur et leur contribution peut être négligée devant le champ d'origine interne. L'existence de l'anneau de Chapman n'est pas encore universellement acceptée mais, en tout état de cause, le champ de cet anneau posséderait la symétrie géomagnétique et ne perturberait pas, au premier ordre, l'orientation du plan de la ligne de force issue d'un point donné.

En revanche, les courants créés sur la surface de la cavité magnétosphérique par l'interaction entre le champ terrestre et le vent solaire ne peuvent

être négligés. D. G. Mead (²) a calculé, moyennant certaines hypothèses simplificatrices, la forme des lignes de force à l'intérieur de la cavité magnétosphérique. Il montre qu'il existe une latitude de transition qui varie, selon les dimensions de la cavité entre 80 et 85°; les lignes de force de latitude plus basse sont peu modifiées, les lignes de force de latitude

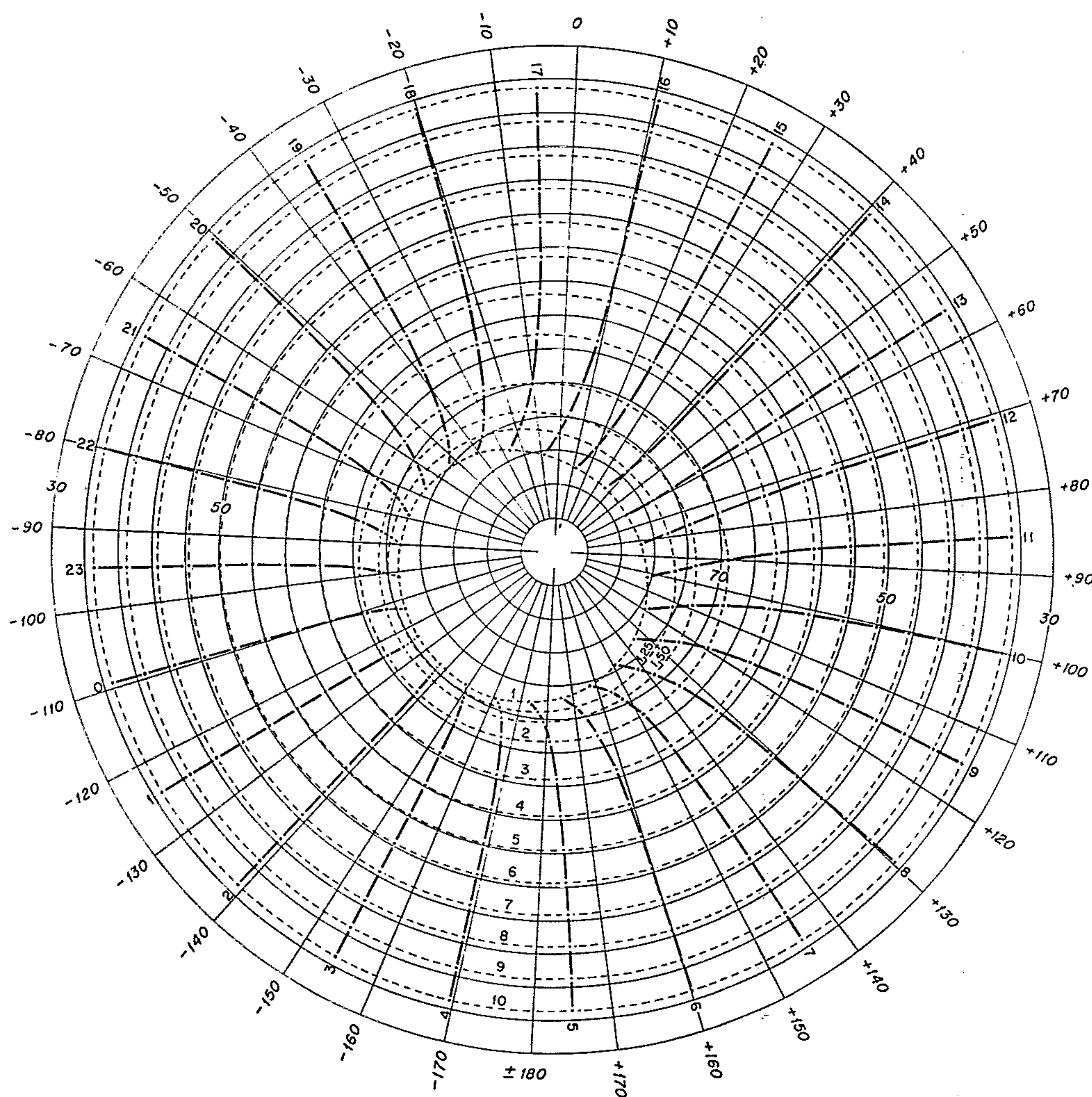


Fig. 1. — Projection sur le plan de l'équateur géomagnétique des lignes de force du champ réel de colatitude géomagnétique équivalente $\Theta = 15°$. Les ovales tiretés joignent les projections des points d'égale distance à la Terre : r = 10, 9, ..., 2, 1,5, 1,25 et 1 rayons terrestres.

plus élevée sont rabattues de part et d'autre du plan défini par l'axe géomagnétique et la direction du vent solaire. La notion de *temps magnétique* liée à la notion d'angle entre la direction Soleil-Terre et le plan de la ligne de force n'a donc pas de sens pour les régions de très haute latitude. Cependant, nous pouvons conserver la notion de *midi magnétique* en substituant dans sa définition la direction du vent solaire à la direction Soleil-Terre.

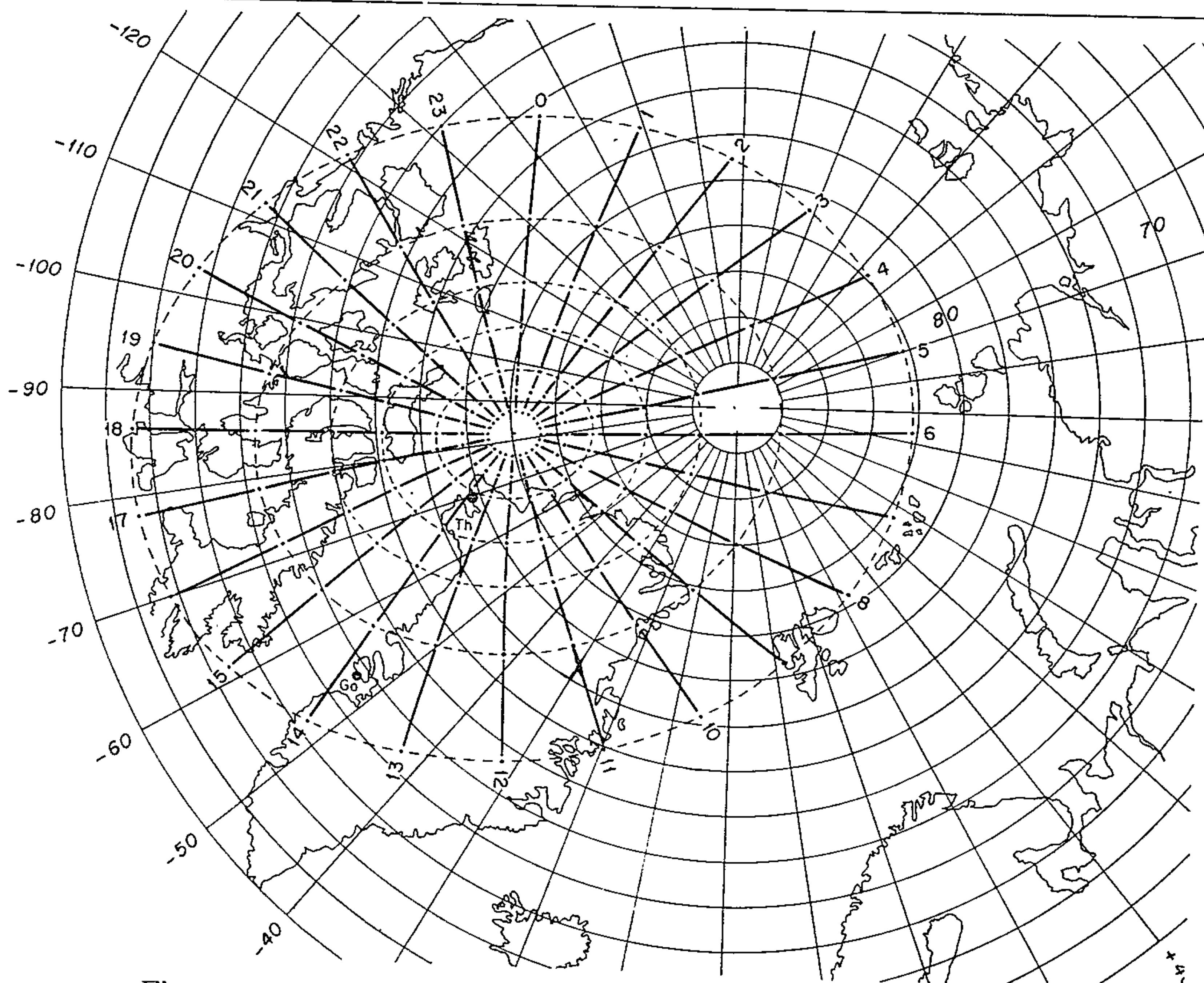


Fig. 2. — Isochrones magnétiques de la calotte polaire arctique.

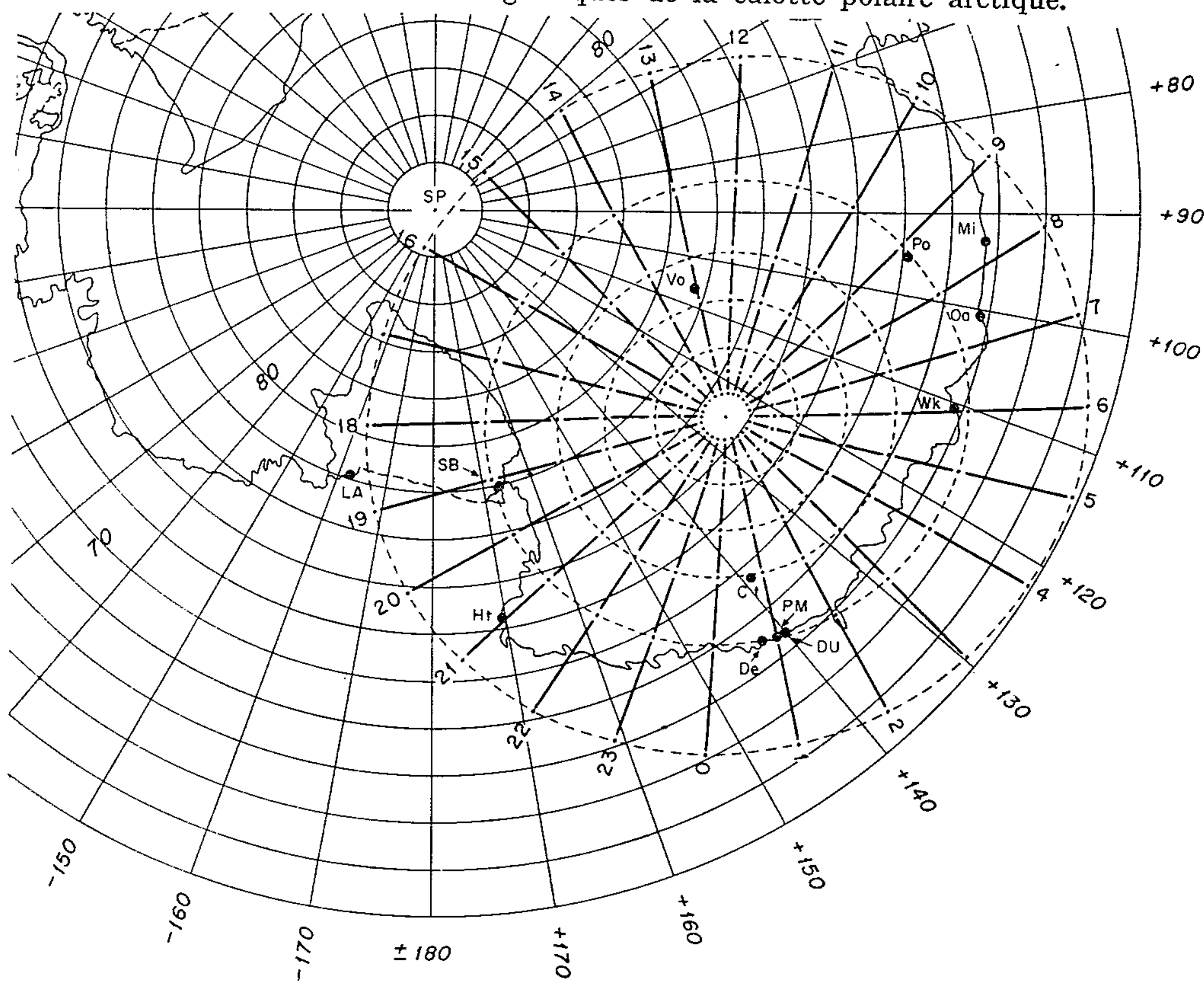


Fig. 3. — Isochrones magnétiques de la calotte polaire antarctique.

En effet, la cavité magnétosphérique possède un plan de symétrie défini par l'axe du dipôle et par la direction du vent solaire. A l'instant où la rotation de la Terre fait passer une ligne de force déterminée dans ce plan de symétrie, l'orientation du plan de cette ligne de force n'est pas perturbée par le vent solaire; nous dirons qu'à cet instant il est *midi magnétique* pour les points de la surface dont cette ligne est issue.

Enfin les calculs de Mead montrent que les déformations engendrées par le vent solaire deviennent négligeables en deça de cinq rayons terrestres. Ces déformations n'affectent donc pas la région où la ligne de force s'écarte du plan du méridien géomagnétique; on peut par conséquent les négliger dans le calcul de l'orientation du plan de la ligne.

Nous avons calculé les lieux de la surface du globe, que nous nommons *isochrones magnétiques*, pour lesquels le midi magnétique se produit à une même heure du temps universel. La position de ces isochrones dépend quelque peu de la déclinaison solaire que nous avons choisie nulle. Nous admettons que le vent solaire est strictement radial et nous négligeons l'équation du temps. Nous limitons le calcul aux heures rondes et aux lignes de force de colatitude géomagnétique équivalente : 1, 2, 3, 5, 10 et 15° ce qui, pour chaque calotte polaire, nous permet de tracer 24 *isochrones* définies chacune par sept points (*fig.* 2 et 3). Ces lignes convergent en des points de coordonnées géographiques

$$\lambda = -81°61, \quad \varphi = 80°11 \quad \text{pour l'Arctique;}$$
$$\lambda = 125°08, \quad \varphi = -74°84 \quad \text{pour l'Antarctique.}$$

Les lignes de force issues de ces points rejoignent l'axe géomagnétique à grande distance et s'éloigneraient à l'infini en l'absence des déformations produites par le vent solaire. Le nombre de Mac Ilwain correspondant est infini; nous nommerons ces points *pôles d'invariant*. On notera que les pôles d'invariant antarctique et arctique sont situés respectivement à près de 5° et à près de 6° des pôles géomagnétiques correspondants. Sur une ligne joignant le pôle d'invariant au pôle géomagnétique de même nom les heures du *midi magnétique* et du *midi géomagnétique* diffèrent de 12 h; on peut apprécier grossièrement l'étendue de la zone où cette différence excède 1 h en traçant les arcs capables d'un angle de 15° par rapport à l'arc de grand cercle joignant ces pôles.

Le Docteur W. L. Sibley, de la Rand Corporation, a mis à notre disposition un programme d'intégration des lignes de force.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) S. Chapman et J. Bartels, *Geomagnetism*, 2, Oxford, 1940, p. 646.

(2) D. G. Mead, *J. Geophys. Res.*, 69, n° 7, 1964, p. 1181-1195.

(*Groupe de Recherches Ionosphériques, Saint-Maur-des-Fossés, Seine.*)

OCÉANOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Au sujet de la mesure du coefficient de diffusion de la lumière par les eaux de mer pour des angles compris entre 14 et 1°30'.* Note (*) de MM. **Daniel Bauer** et **Alexandre Ivanoff**, présentée par M. Jean Coulomb.

La figure 1 illustre le principe de l'appareil (1). Un pinceau lumineux très délié (2 mm de diamètre environ), traverse une épaisseur AC d'eau de mer de l'ordre de 20 cm, puis est absorbé au moyen d'une pastille noire située au centre d'un système optique. Toute la lumière diffusée par l'eau de mer dans une direction θ vient, après traversée de ce système optique, se concentrer en un même point M de son plan focal (2). L'étude photométrique de la répartition des éclairements obtenus dans ce plan focal permet donc de connaître les variations du coefficient de diffusion, entre une valeur minimale de θ définie principalement par le diamètre du pinceau et celui de la pastille absorbante, et une valeur maximale définie par le diamètre du système optique.

La mise en œuvre de ce principe a soulevé diverses difficultés. Le verre du « hublot » A, fortement illuminé, diffuse de la lumière. Afin d'éviter cette dernière, nous avons disposé, sensiblement à mi-distance du « hublot » A et du système optique C, un diaphragme B de diamètre légèrement supérieur à celui du pinceau. Les dimensions de la pastille absorbante ont été choisies en sorte que la partie utile du système optique C ne puisse recevoir aucun rayon diffusé par le « hublot » A et passant par le diaphragme B.

Le volume diffusant utile varie avec l'angle θ. Cet effet a été calculé, mais nous avons préféré effectuer de plus un étalonnage en remplissant l'espace AC par une solution de fluorescéine : l'indicatrice de fluorescence étant sphérique, les variations de l'éclairement de la plaque photographique sont dues aux variations du volume diffusant (ainsi qu'à celles de l'élément de surface de la plaque correspondant à un $d\theta$ donné, élément proportionnel à $\cos\theta$).

La photographie 1 représente l'appareil réalisé pour les mesures en mer. Il comporte deux caissons étanches A et B reliés entre eux, entre lesquels l'eau circule librement. Le caisson A renferme la source lumineuse et le système optique produisant le pinceau. Le caisson B renferme le système de deux lentilles, l'obturateur et la plaque photographique, des accumulateurs étanches autorisant une autonomie de 1 h 30 mn, et une minuterie permettant de régler à l'avance d'une part l'intervalle de temps séparant la mise à l'eau de l'appareil du début de la mesure (allumage de la lampe et ouverture de l'obturateur) et, d'autre part, le temps de pose.

Avec une lampe de 30 W, un filtre interférentiel à très large bande centrée sur 546 mμ, et une pellicule dont la sensibilité est d'en-

viron 1500 A. S. A., nous avons été conduits à des temps de pose variant entre 1 mn pour les eaux côtières et 1 h pour les eaux profondes du large. Bien entendu, les mesures doivent être faites de nuit afin d'éviter toute

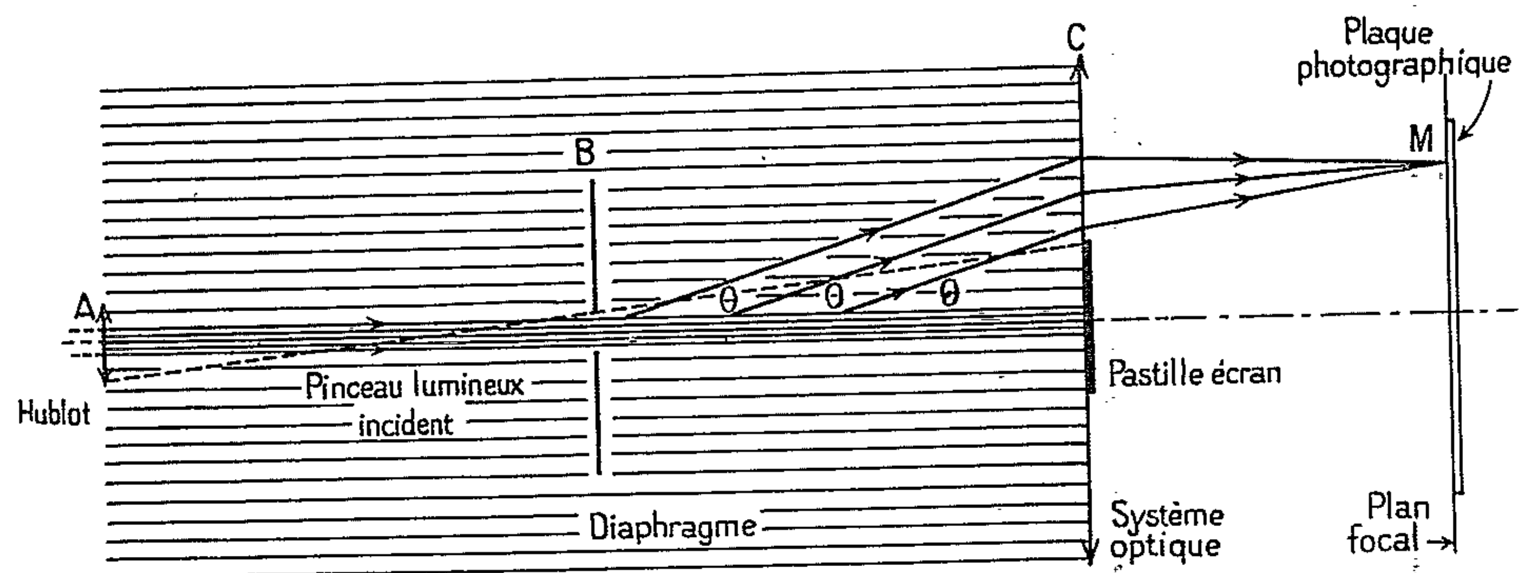
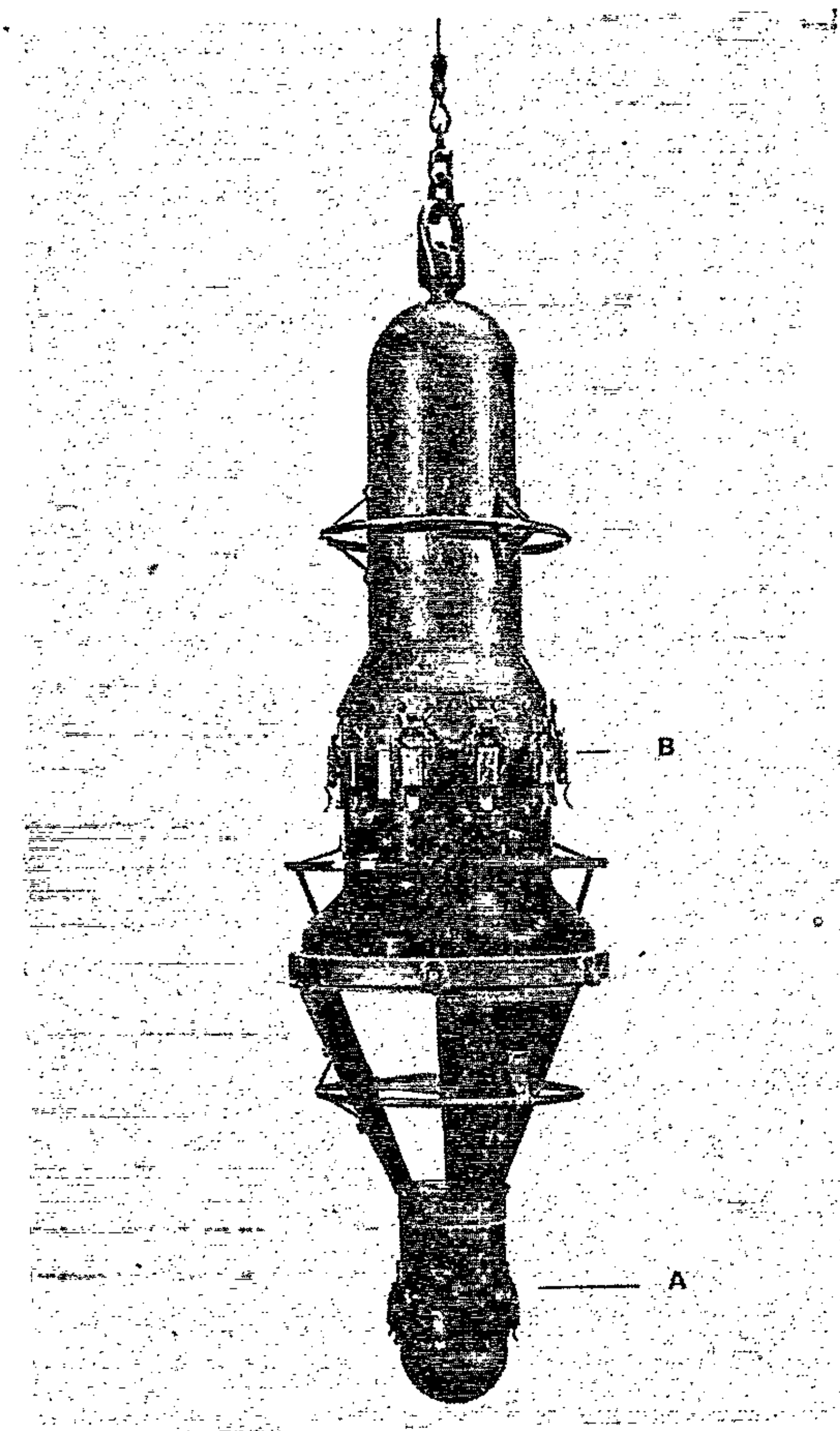


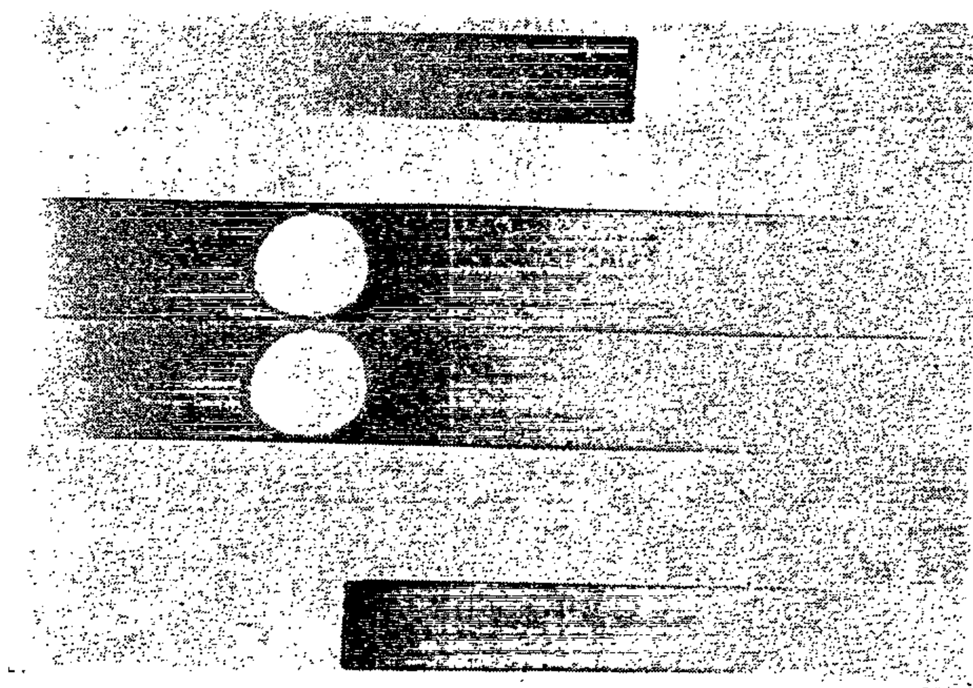
Fig. 1. — Principe de l'appareil.

lumière ambiante. Nous avons pris quelques clichés sans allumer la lampe, afin de nous assurer que les lumières parasites étaient négligeables.



Photographie 1. — Appareil réalisé pour les mesures en mer.

Les premières mesures furent effectuées en novembre 1963, au large de Villefranche, jusqu'à une distance de 25 nautiques de la côte, à des profondeurs variant entre 5 et 800 m. La photographie 2 reproduit l'un des clichés obtenus ([3]).



Photographie 2. — Exemple de cliché obtenu (deux mesures).

La figure 2 traduit une trentaine de mesures relatives du coefficient de diffusion β. On a pris par convention $\beta = 100$ pour $\theta = 1^{\circ}30'$ pour toutes

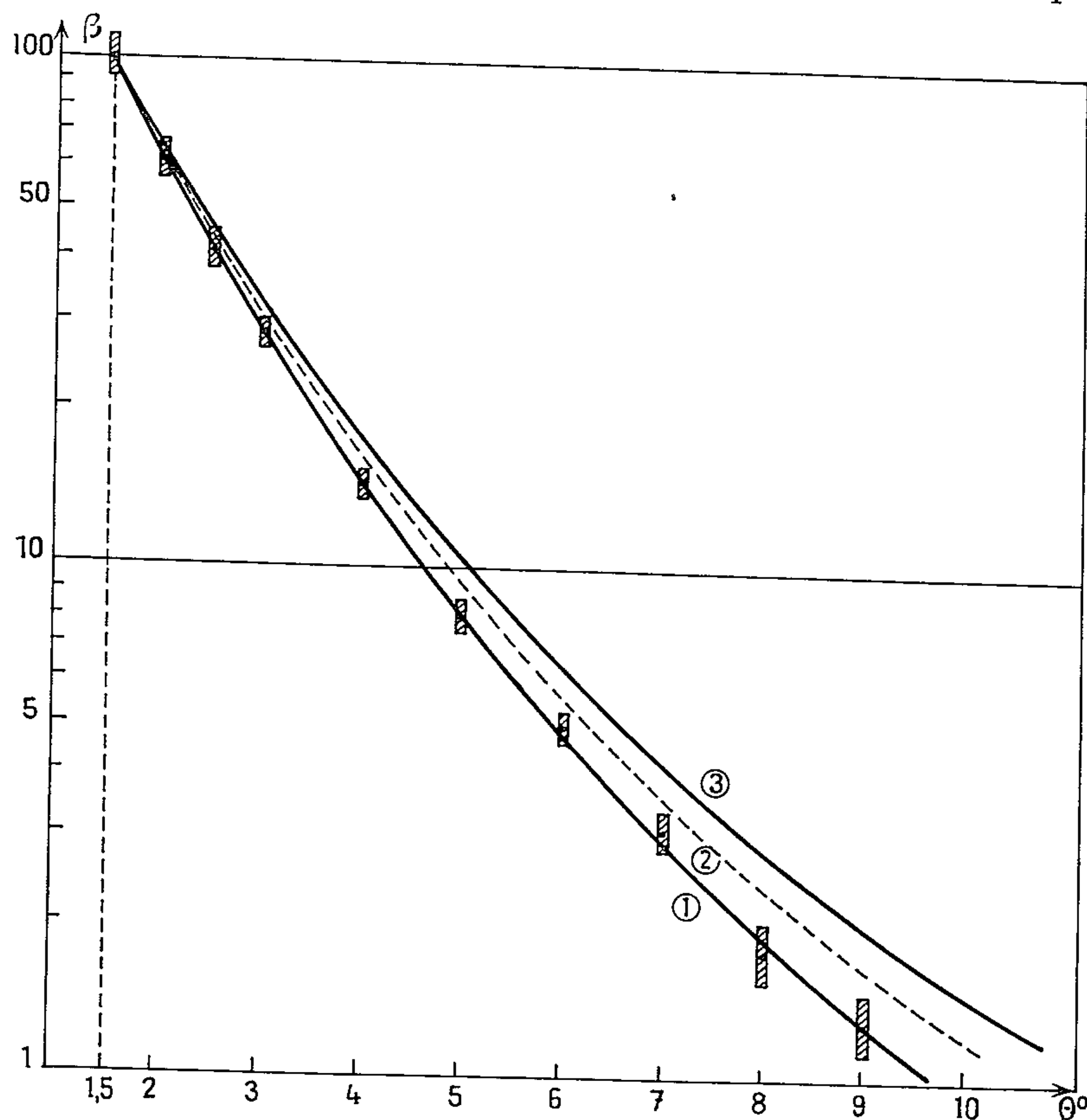


Fig. 2. — Résultats obtenus en novembre 1963 au large de Villefranche-sur-Mer.

les courbes. Les courbes 1 et 3 sont les courbes extrêmes obtenues; la courbe 2 représente la moyenne des résultats. Les rectangles hachurés représentent les erreurs de mesure correspondant à la courbe 1.

La forme de la partie de l'indicatrice de diffusion correspondant aux angles considérés varie peu d'une eau de mer à une autre, bien que, à en juger par les temps de pose, les valeurs absolues des coefficients de diffusion aient dû varier dans un rapport dépassant 50. La diffusion moléculaire de l'eau étant très vraisemblablement négligeable à ces angles, la forme de l'indicatrice de diffusion des particules en suspension dans les eaux de mer doit peu varier avec la quantité de ces particules (4).

Les seules mesures antérieures à des angles inférieurs à 15° sont, à notre connaissance, celles faites jusqu'à $\theta = 1^o$ par M. V. Kozlyaninov (5) à l'aide d'un diffusiomètre visuel rempli de l'eau étudiée, et celles faites *in situ* par S. Q. Duntley (6) pour une seule valeur de θ : $0^o,47 \pm 0^o,15$. Tandis que d'après nos mesures β augmente dans un rapport de l'ordre de 70 lorsque θ varie entre 10° et $1^o30'$, d'après M. V. Kozlyaninov ce rapport n'est que de l'ordre de 20 (pour les eaux de la mer de Chine).

(*) Séance du 9 décembre 1964.

(1) Brevet français nº P. V. 960.933, au nom du Commissariat à l'Énergie atomique. Le principe pourrait être utilisé pour d'autres liquides diffusants.

(2) La face du système optique qui se trouve au contact de l'eau de mer étant plane, le plan focal est indépendant de l'indice de l'eau de mer.

(3) L'axe de l'appareil constituant un axe de symétrie, il suffit d'étudier la répartition radiale des éclairements.

(4) D'ailleurs, il avait déjà été établi que la forme de l'indicatrice de diffusion des eaux de mer varie très peu pour des angles θ allant de 30 à 90° tant que le coefficient de diffusion à $\theta = 90^o$ est au moins quatre fois plus important que celui de l'eau optiquement pure. *Voir* A. Ivanoff et A. Morel, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2873, et A. Morel, *Rapp. et Proc.-Verb. des Réunions de la C.I.E.S.M.M.*, 18 (sous presse).

(5) M. V. Kozlyaninov, *Trudy Inst. Okeanol. Acad. Nauk S. S. S. R.*, 25, 1957, p. 134.

(6) S. Q. Duntley, *J. Opt. Soc. Amer.*, 53, 1963, p. 214-233.

(*Laboratoire d'Océanographie physique de la Faculté des Sciences, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Renforcement de la raie verte de la lueur nocturne après l'éjection de triméthylaluminium en haute atmosphère à l'aide d'une fusée.* Note de M. **Jean-Claude Jeannet**, présentée par M. Alfred Kastler.

Des enregistrements interférométriques et photométriques montrent une émission renforcée de la raie OI 5577 après l'éjection de $(CH_3)_3Al$ en haute atmosphère, et un élargissement considérable du profil de raie, dans la première période.

Dans la nuit du 5 au 6 novembre 1964 a eu lieu, à l'île du Levant, une expérience d'éjection d'alcalins dans l'atmosphère à l'aide de fusées *Centaure*. Le lieu d'observation (Valensole, Basses-Alpes) était distant d'environ 150 km du champ de tir.

Pour le premier tir, effectué le 5 novembre vers 18 h avec une éjection de sodium, nous avons été avertis trop tard pour pouvoir effectuer une observation.

Le deuxième tir a eu lieu le 6 novembre à 0 h 20 mn. Le corps éjecté était $(CH_3)_3Al$, donnant naissance à une tache lumineuse (azimut 150° : $z = 50°$).

A cette occasion, avec un interféromètre Fabry-Perot, à variation d'indice, destiné à la mesure de la largeur de la raie OI 5577 (1) nous nous sommes efforcé de continuer l'étude faite par M. Perrin le 2 mars 1960, lors d'une éjection de sodium, à Béni-Abbès [(1), (2)]. Mais Perrin n'observait que deux franges successives, élargies et déformées, obtenues au voisinage de la tache lumineuse avec un interféromètre Fabry-Perot. Ensuite le faible niveau du signal et le bruit de fond important empêchèrent d'obtenir de nouvelles franges.

Afin d'avoir plus de renseignements sur ce phénomène de perturbation subie par la raie OI 5577 lors d'éjection d'alcalins, nous avons particulièrement étudié le ciel dans l'azimut de la tache à l'aide d'un photomètre (3) qui donne la répartition de la luminance de la raie verte dans la voûte céleste, pour 10 distances zénithales de 0 à 85°, en prenant comme référence l'intensité au zénith.

Pour une distance zénithale de 60° (le point le plus proche de la tache : $z = 50°$) et pour un champ d'environ 2°, nous obtenons les rapports ci-après que nous comparons aux rapports déduits de la courbe relative à l'azimut par interpolation, en faisant abstraction de la tache.

Nous avons donc observé un renforcement très brusque, de courte durée, présentant un maximum d'intensité avec un retard d'environ 35 mn sur l'éjection.

Heures.	Rapport.	Rapport interpolé.
21 h 20 mn	1,30	1,30
0 h 45 mn (H + 25 mn)	1,89	1,45
0 h 55 mn (H + 35 mn)	2,88	1,56
1 h 05 mn (H + 45 mn)	1,40	1,46
1 h 37 mn (H + 1 h 17 mn)	1,40	1,46

L'interféromètre, fonctionnant depuis plusieurs heures sans donner de signal valable, a été pointé, au moment de l'éjection, sur le bord de la tache lumineuse. (azimut 150° : $z = 55°$) de forte intensité au début.

Rappelons que l'interféromètre, par variation du chemin optique, permet de faire défiler devant un diaphragme explorateur les anneaux d'interférences donnés par une radiation monochromatique. L'étalon Fabry-Perot a été calculé pour déterminer un profil de raie dont la largeur Doppler était estimée de l'ordre de 0,01 à 0,02 Å, correspondant à des températures cinétiques de 100 à 400°K.

— Si la largeur de la raie est supérieure à la moitié de l'intervalle spectral libre entre deux ordres successifs, environ 0,03 Å, correspondant à 900°K, il y a « brouillage » des franges, et nous ne pouvons plus les observer, ce qui se traduit sur l'enregistrement par un niveau constant ou lentement décroissant (fonction de la décroissance de l'intensité lumineuse).

— Nous pouvons également obtenir un enregistrement semblable par superposition d'un fond continu d'intensité supérieure à celle de la raie émise.

Dans la nuit du 5 au 6 novembre 1964, à H + 15 mn, le signal obtenu était relativement fort avec des fluctuations très irrégulières pendant 6 mn, puis l'amplitude du signal a subi une décroissance lente et régulière jusqu'à H + 50 mn. Puis durant 7 mn (de H + 53 mn à H + 1 h) nous avons pu enregistrer un phénomène correspondant à une radiation monochromatique (la largeur de la raie étant devenue compatible avec l'intervalle spectral libre), dont la période variait légèrement de part et d'autre de la valeur d'étalonnage pour la raie 5 570 Å du krypton. Ensuite le phénomène est devenu trop faible pour être enregistré; la courte durée de celui-ci n'a pas permis la mesure de la largeur de raie.

L'analyse de ces deux cas d'éjection d'alcalins en haute atmosphère (le 2 mars 1960 et le 5 novembre 1964) montre que l'excitation des atomes d'oxygène est :

— soit masquée pendant un temps assez long (environ 1 h, le 5 novembre 1964 et 1 h 30 mn le 2 mars 1960) par un fond continu d'intensité décroissante dans le temps;

— soit fortement perturbée, en admettant que la raie OI 5577 est considérablement élargie par une température cinétique très élevée (d'au moins 900°K).

Nous nous proposons donc de reprendre les observations dès que les occasions se présenteront, avec un interféromètre modifié pour permettre l'étude du profil de raies très élargies, afin d'obtenir des informations supplémentaires sur le mécanisme d'excitation en haute atmosphère.

(1) M. Perrin, *Thèse*, Paris, 1961.
(2) A. Vassy et M. Perrin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2740.
(3) A. Vassy, *Geof. Pura e Appl.*, 45, p. 185-193.

(*Laboratoire de Physique de l'Atmosphère,*
1, *quai Branly, Paris,* 7e.)

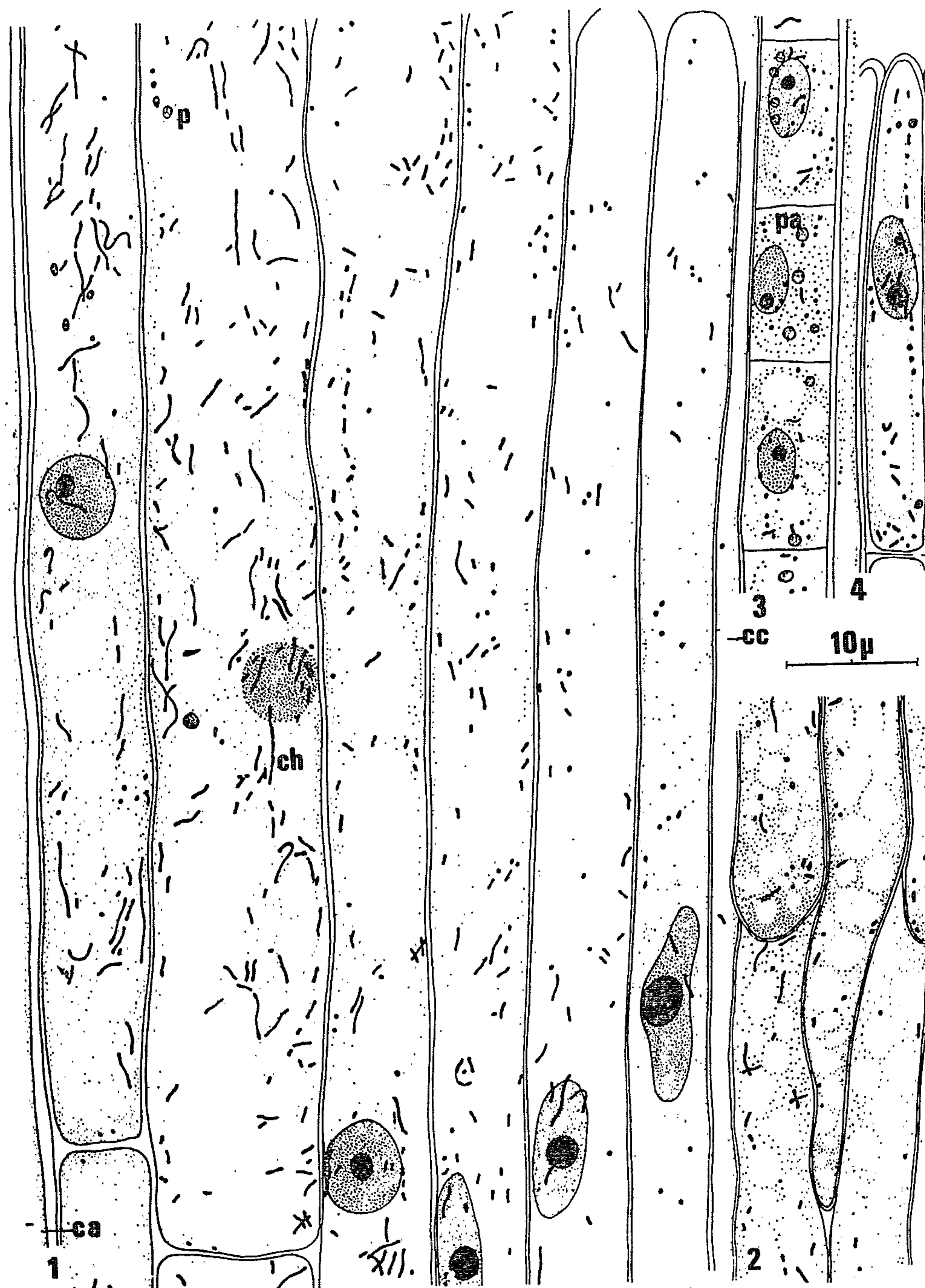
CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Différenciation saisonnière du xylème du* Robinia pseudo-acacia. *Cellules des parenchymes vertical et horizontal.* Note (*) de Mme **Yvette Czaninski**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Au printemps, pendant la différenciation du parenchyme ligneux vertical, l'épaisseur des cellules augmente et, dans le sens longitudinal, on observe parfois une croissance intrusive. Pendant cette étape, dans les deux types de parenchyme, la teneur en RNA décroît; les mitochondries s'associent en chondriocontes longs et flexueux, les plastes se différencient. A la fin de l'été, apparaissent des files de cellules, soit à tannins, soit à oxalate de calcium, caractéristiques du bois tardif, dépourvues de croissance intrusive.

Dans les rameaux âgés de trois ans, le xylème secondaire du Robinier comprend les vaisseaux, les fibres et les cellules des parenchymes vertical et horizontal. Le parenchyme vertical se différencie à partir des initiales cambiales fusiformes; il présente d'une part, formant un manchon d'épaisseur variable autour des vaisseaux, des cellules parenchymateuses banales et des cellules semblables aux cellules compagnes des tubes criblés, d'autre part, du parenchyme tardif, formé à la fin de l'été, comportant des cellules banales, des cellules à cristaux et des cellules tannifères. Le parenchyme horizontal se différencie à partir des initiales radiales. Nous n'étudierons pas, dans cette Note, la différenciation des « cellules compagnes » associées aux vaisseaux.

Sur des coupes longitudinales radiales, les initiales fusiformes sont très étroites : leur épaisseur mesure environ 5 μ. En *avril*, leur cytoplasme contient de nombreuses petites vacuoles et un chondriome essentiellement ponctiforme [Buvat ([1])]. Le noyau fusiforme, situé au centre de la cellule, possède un ou deux nucléoles dont le diamètre atteint 3 μ.

Dès les premières dérivées xylémiennes, la teneur en RNA cytoplasmique décroît rapidement; les chondriosomes s'associent en bâtonnets et en courtes chaînes, tandis que les vacuoles deviennent peu discernables après la fixation (*fig.* 1). L'épaisseur des 5e et 6e dérivées peut atteindre 12 μ; les chondriocontes, assez longs et sinueux, dominent; certains, d'aspect hétérogène, sont nettement formés d'éléments mitochondriaux ou en bâtonnets, réunis par une substance moins colorable. Alors que dans le cambium et dans ses dérivées immédiates, nous n'avons rien observé qui ressemble à des proplastes, distincts des chondriosomes, on remarque, vers la 5e ou la 6e assise à partir du cambium, que les premiers plastes se différencient; ils augmentent de volume et prennent une forme lenticulaire; le noyau, sphérique ou ovoïde, se place en position pariétale, le diamètre du nucléole unique mesure 1,5 μ. On observe aussi des phénomènes d'allongement cellulaire (*fig.* 2) : dans ce cas, le cytoplasme de la région apicale où se produit la croissance intrusive, devient plus dense et on y reconnaît de nombreuses petites vacuoles (*fig.* 2). A la fin de leur



Fragments de cellules de Robinier vues en section radiale. Regaud-hématoxyline. Coupes effectuées par congélation. *c. c.*, cellule cambiale; *c. a.*, bord de cellules différenciées l'année précédente; *a*, amidon; *p*, plaste; *p. a.*, plaste amylifère; *ch.*, chondriosomes en chaîne. *Les espaces clairs ne sont pas les vacuoles réelles.*

Fig. 1 à 4. — Parenchyme vertical. — Fig. 1 : 13 avril 1964. Différenciation des premières dérivées cambiales vers le xylème : association des mitochondries en bâtonnets et en chondriocontes, apparition des plastes, cloisonnements transversaux. — Fig. 2 : 13 avril 1964. Élongation cellulaire par intrusion : nombreuses petites vacuoles. — Fig. 3 : 16 septembre 1963. Différenciation du parenchyme tardif : futures cellules cristallifères. — Fig. 4 : 16 septembre 1963. Différenciation du parenchyme tardif : futures cellules tannifères.

croissance, ces cellules parenchymateuses se divisent transversalement, formant des groupes de deux à six cellules issues d'une même dérivée cambiale.

Jusqu'en *septembre*, les initiales fusiformes produisent du parenchyme semblable au précédent, des vaisseaux et des fibres. Puis, avant l'entrée du cambium en repos, se différencient deux types de cellules, caractéristiques du parenchyme vertical tardif. Ces cellules sont contiguës au cambium hivernal.

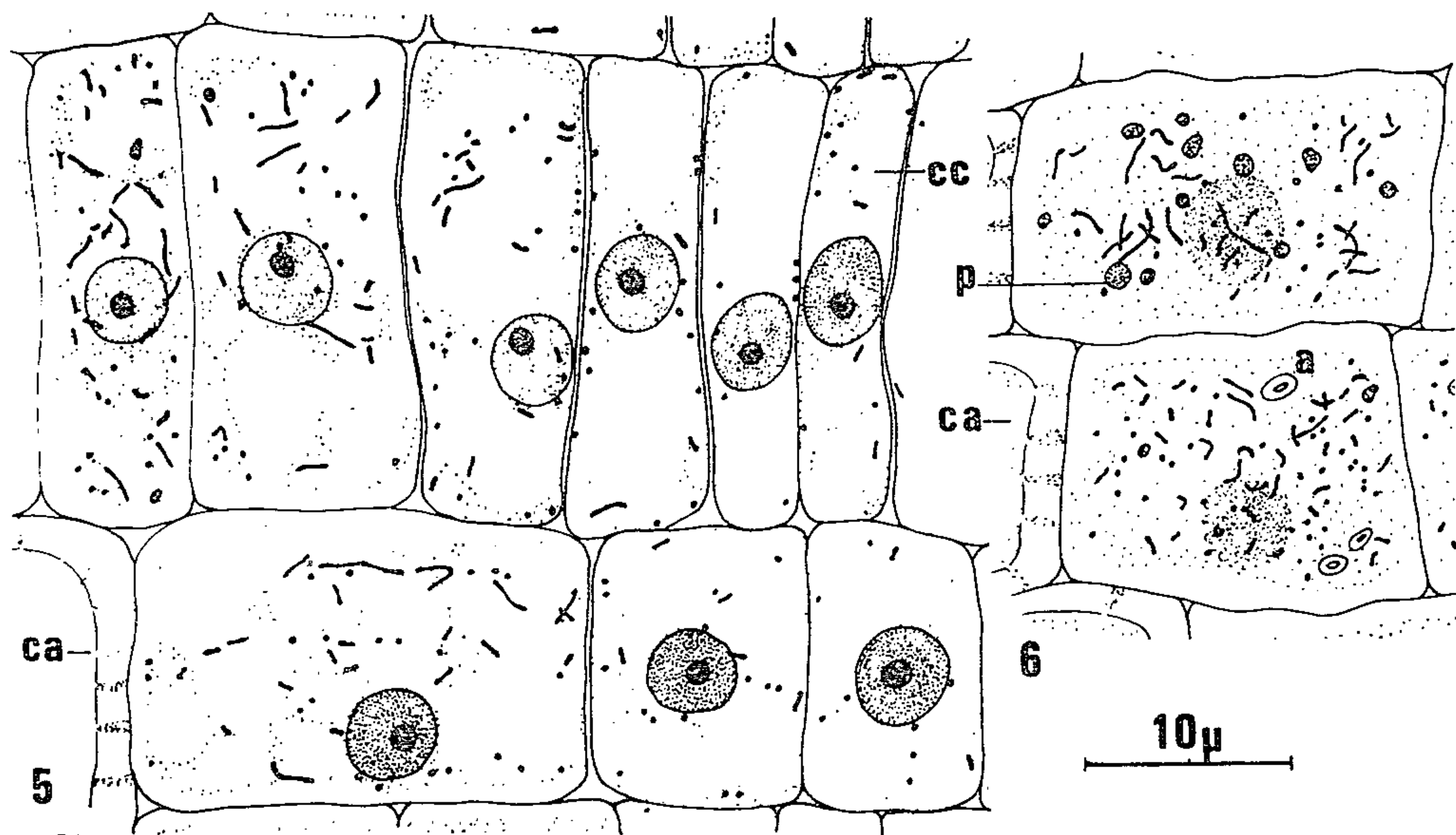


Fig. 5 et 6. — Parenchyme horizontal. — Fig. 5 : 13 avril 1964. Différenciation des cellules dressées et des cellules couchées. — Fig. 6 : 13 avril 1964. Dérivées xylémiennes contenant de nombreux plastes et quelques grains d'amidon.

Les unes sont très courtes, 12 à 16 μ (*fig.* 3), disposées en file par 4 ou un multiple de 4 : elles résultent de plusieurs divisions d'une dérivée xylémienne qui a gardé la longueur de l'initiale dont elle est issue. Le chondriome est essentiellement formé de mitochondries et de bâtonnets; parmi les plastes, certains sont amylifères; les vacuoles sont bien visibles dans un cytoplasme assez dense. Pendant l'hiver, ces cellules renfermeront chacune un cristal d'oxalate de calcium en tablette et quelques grains d'amidon.

Les autres cellules (*fig.* 4), localisées en une ou deux files, sont étroites : leur épaisseur peut être semblable à celle des initiales fusiformes. A la suite de cloisonnements transversaux, elles sont devenues assez courtes : leur longueur moyenne est 30 μ, quelquefois elle atteint 50 μ. Pendant leur différenciation le chondriome s'allonge, des plastes apparaissent. Durant la mauvaise saison, ces cellules seront peu amylifères, leur cytoplasme sidérophile renfermera de petites vacuoles tannifères ([4]). Plus

tard, quand ces cellules, âgées d'un an, seront éloignées du cambium, elles contiendront de l'amidon.

Pendant la différenciation des cellules du parenchyme horizontal (*fig.* 5), l'évolution du chondriome est semblable à celle des cellules du parenchyme vertical; on note cependant, sur d'autres points, de légères différences : les plastes se différencient plus rapidement, les vacuoles sont mieux conservées par la fixation. Certaines initiales radiales renferment, en toutes saisons, quelques plastes amylifères et l'on peut observer la présence d'amidon dans les premières dérivées xylémiennes (*fig.* 6).

Dans le Robinier, le parenchyme horizontal peut présenter deux variétés de cellules correspondant à deux types d'initiales radiales (*fig.* 5). Celles qu'on rencontre le plus fréquemment (cellules procombantes), mesurent 10 à 12 μ de hauteur; chez les autres, la hauteur atteint 23 μ. Ces cellules dressées sont situées en bordure des rayons ligneux.

En conclusion, pendant la différenciation des dérivées xylémiennes, formées au printemps, les dimensions cellulaires s'accroissent dans les sens radial et longitudinal : dans ce cas, on rencontre quelquefois une croissance intrusive analogue à celle observée pour les fibres, mais moins accentuée. Les cellules couchées du parenchyme horizontal s'allongent fortement. Ces variations morphologiques s'accompagnent d'une évolution histochimique et cytologique : la teneur en RNA cytoplasmique décroît, le chondriome, qui était ponctiforme dans les cellules cambiales, devient filamenteux, les plastes se différencient légèrement.

A partir d'une initiale longue, outre des vaisseaux et des fibres, se forment à la fin de l'été plusieurs types de cellules parenchymateuses; les initiales radiales, qui gardent toujours des caractères moins méristématiques [Buvat (1), A. M. Catesson (2), (3)], ne produisent chacune qu'un seul type de cellules.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1908.
(2) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2538.
(3) A. M. Catesson, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 12e série, 5, 1964.
(4) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 679.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Modifications de l'ultrastructure des filets staminaux du* Pennisetum typhoideum *L. Rich.* Note (*) de

Mlle **Madeleine Cheignon** et M. **Jean Schaeverbeke**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les cellules épidermiques des filets staminaux du *Pennisetum typhoideum* ont une structure de type méristématique. Au cours de l'anthèse les cellules s'allongent, les parois longitudinales s'amincissent et une grande vacuole apparaît au centre de la cellule.

L'anthèse des Graminées est caractérisée par l'allongement considérable et rapide des filets staminaux : ainsi, chez le *Pennisetum typhoideum*, ils atteignent en 45 mn environ une longueur de 9 mm, ce qui représente une élongation de 400 à 500 %. L'un d'entre nous a signalé [1] que cette croissance est due à un allongement cellulaire sans aucun phénomène de mitose. Seules les assises superficielles du filet semblent s'allonger activement. Les tissus internes (parenchyme et trachéides) paraissent étirés passivement et sont le plus souvent déchirés au cours de l'élongation.

Les observations effectuées à l'aide du microscope photonique n'ont pas permis une étude précise de la structure cellulaire. On a pu seulement constater qu'avant l'élongation les cellules épidermiques renferment un cytoplasme dense et qu'au cours de leur allongement, il est réduit à une mince pellicule entourant une grande vacuole centrale.

Il nous a paru intéressant de préciser la structure cellulaire par des observations effectuées au microscope électronique. Des filets staminaux du *Pennisetum typhoideum* ont été récoltés à trois stades différents :

Stade I : Filets « jeunes » (prélevés avant l'anthèse);

Stade II : Filets en cours d'allongement (prélevés pendant l'anthèse);

Stade III : Filets allongés (prélevés à la fin de l'anthèse).

Les filets ont été fixés par le tétroxyde d'osmium à 1 % et inclus dans l'araldite à 2 %. D'autres fixations ont été faites par le permanganate de potassium à 2 %.

L'examen de coupes longitudinales nous a permis de décrire la structure cellulaire des filets jeunes (stade I) et les transformations qui s'opèrent au cours de leur allongement (stades II et III).

Dans les filets jeunes nous avons distingué deux catégories de cellules d'après l'aspect du contenu cellulaire :

— Les cellules à cytoplasme dense et à petites vacuoles (cellules épidermiques et sous-épidermiques) (*fig.* 1, 5 et 6);

— Les cellules à cytoplasme peu abondant et à grandes vacuoles (cellules parenchymateuses) (*fig.* 6).

La membrane squelettique des cellules épidermiques est limitée à la périphérie du filet, par une cuticule relativement épaisse (0,1 μ) (*fig.* 1, 3 et 5).

Les membranes de l'ergastoplasme sont dispersées irrégulièrement dans la cellule, sauf au niveau des parois cellulaires où elles s'orientent parallèlement les unes aux autres. On remarque la présence de ribosomes disposés contre les membranes de l'ergastoplasme (*fig.* 3).

Les vacuoles, très nombreuses et de contour irrégulier, renferment de petites vésicules limitées par une membrane simple. Ces formations contiennent des ribosomes; il s'agit vraisemblablement de digitations de l'ergastoplasme (*fig.* 1 et 5).

Les mitochondries de petites dimensions (de 0,6 à 0,8 μ de diamètre) sont dispersées dans le cytoplasme. Les crêtes nombreuses et contournées occupent presque tout le volume de la mitochondrie (*fig.* 1 et 7).

Dans les cellules épidermiques, la fixation au permanganate de potassium nous a permis de déceler la présence de proplastes (*fig.* 10).

On a remarqué également l'existence de plastes à lamelles peu nombreuses et assez écartées les unes des autres (*fig.* 9).

De nombreux dictyosomes sont présents dans le cytoplasme.

Le noyau est limité par une membrane double percée de nombreux pores qui peuvent être observés de face ou de profil sur une même coupe. Ceci laisse supposer que son contour est irrégulier. On a, d'ailleurs, observé sur la plupart des coupes une profonde invagination nucléaire occupée par du cytoplasme (*fig.* 3). La chromatine se présente sous forme d'amas denses dispersés dans un nucléoplasme assez homogène.

Explication des Figures.

Pour l'ensemble des figures la longueur du trait représente 1 μ
et les abréviations sont les mêmes.

Fig. 1. — Coupe longitudinale d'un filet jeune montrant deux cellules épidermiques (I) limitées par une membrane épaisse bordée d'une cuticule (c) et deux cellules sous-épidermiques (II). m, mitochondries; er, ergastoplasme; v, vacuoles; lm, lamelle moyenne (G × 12 000).

Fig. 2. — Coupe longitudinale d'une cellule épidermique (I) d'un filet allongé. Près de la membrane transversale, on note de nombreuses vésicules à l'intérieur de la vacuole centrale (G × 12 000).

Fig. 3. — Cellule épidermique d'un filet jeune. N, noyau; mn, membrane nucléaire; ch, chromatine; p, pores de la membrane nucléaire vus de face, la membrane est coupée tangentiellement à cet endroit. Les flèches indiquent l'invagination du noyau. Il faut remarquer l'orientation que prennent les membranes de l'ergastoplasme (er) au voisinage de la membrane cellulaire (G × 12 000).

Fig. 4. — Partie d'une cellule épidermique d'un filet allongé. On remarquera la minceur de la couche cytoplasmique. On notera la différence de densité du contenu cellulaire et d'épaisseur de la membrane squelettique avant et après l'allongement (G × 12 000).

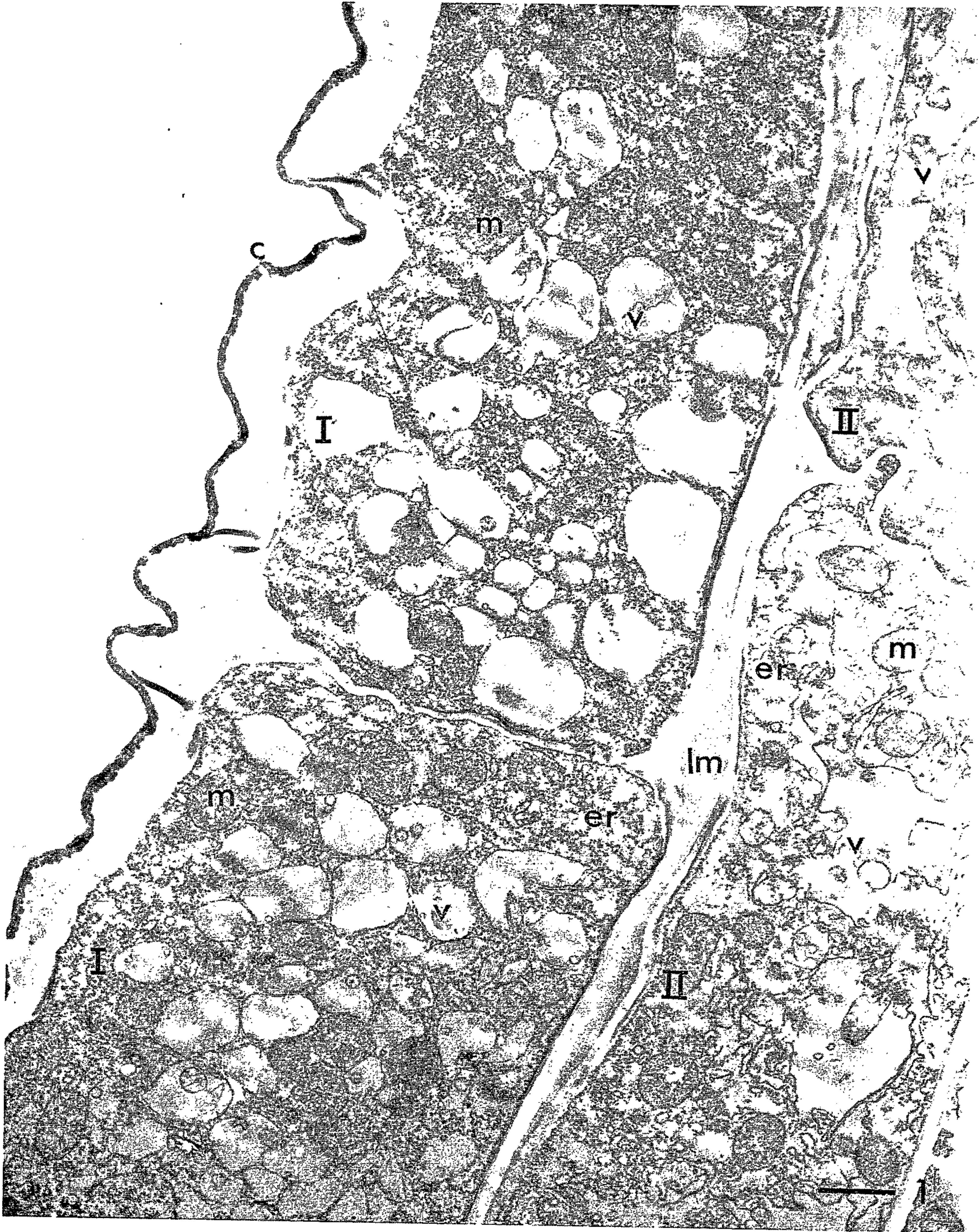
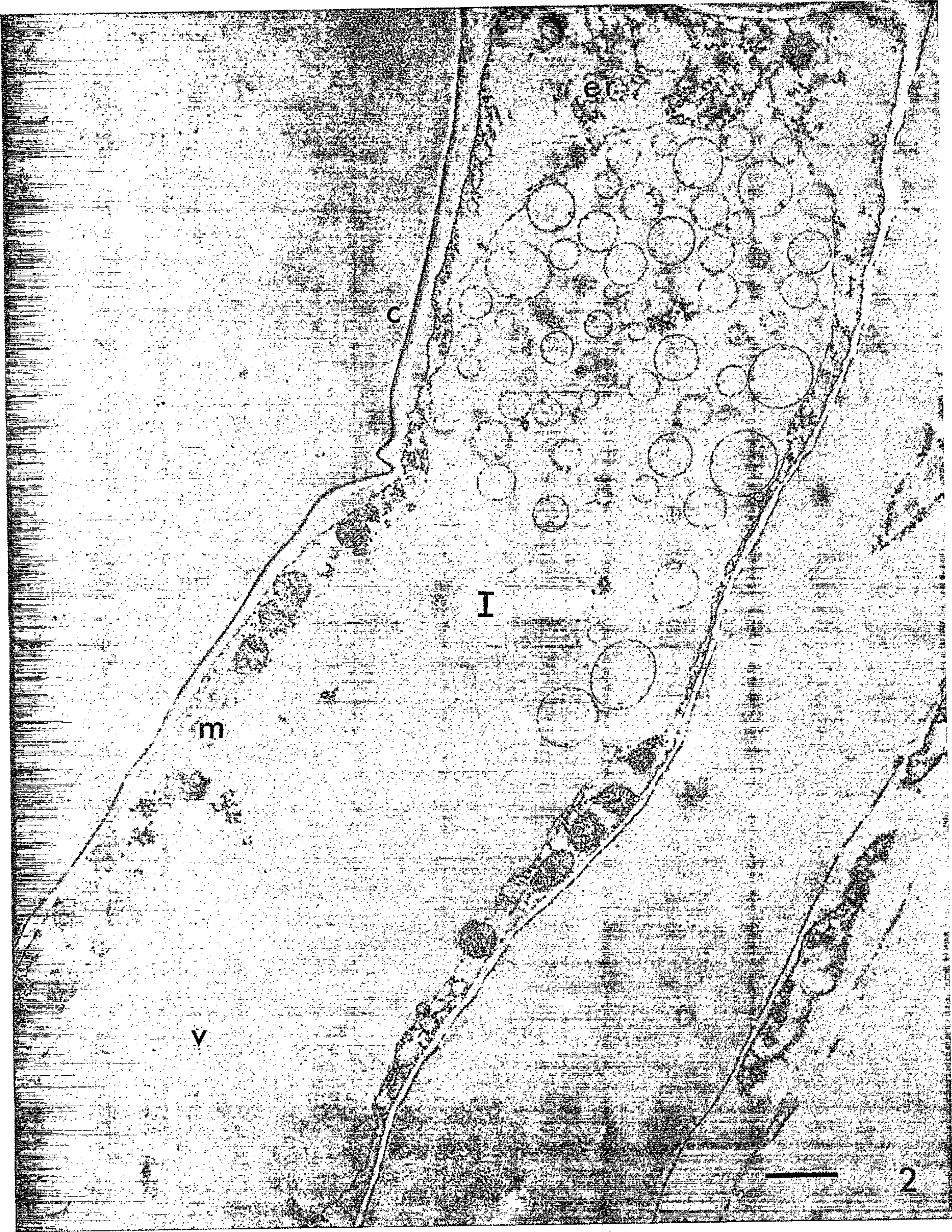
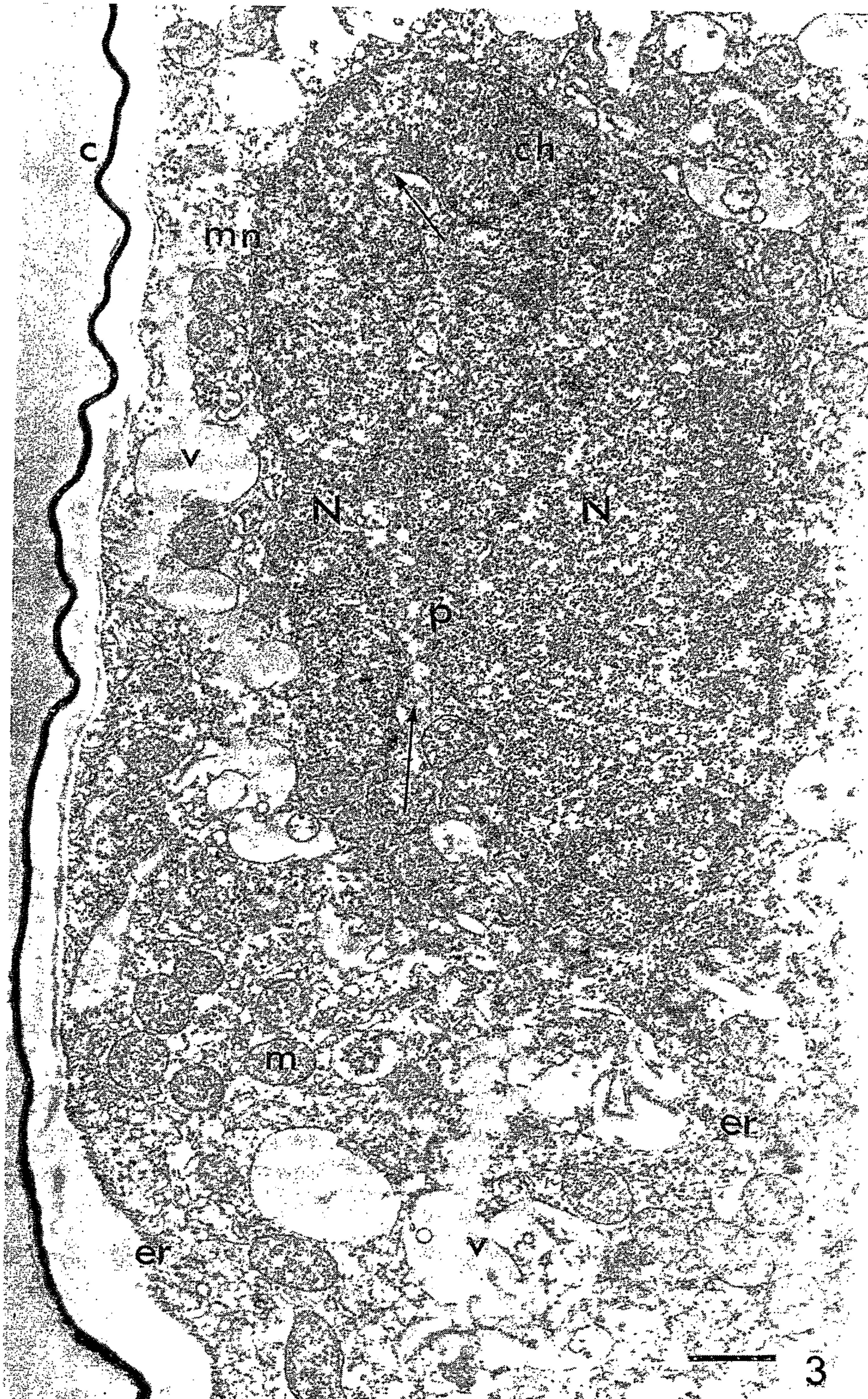

c
m
v
I
II
v
m
er
lm
m
er
v
v
I
II
1

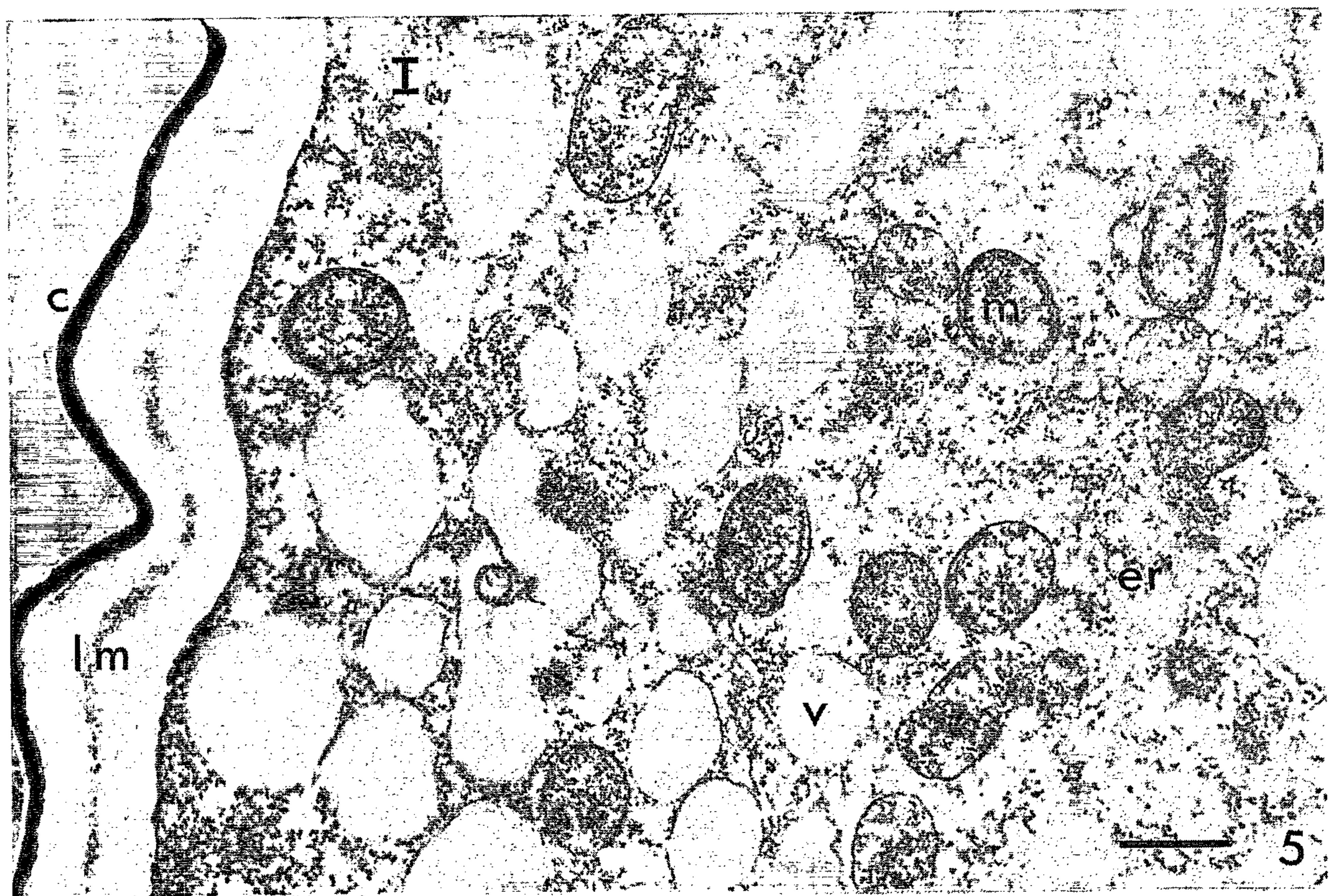
PLANCHE II.

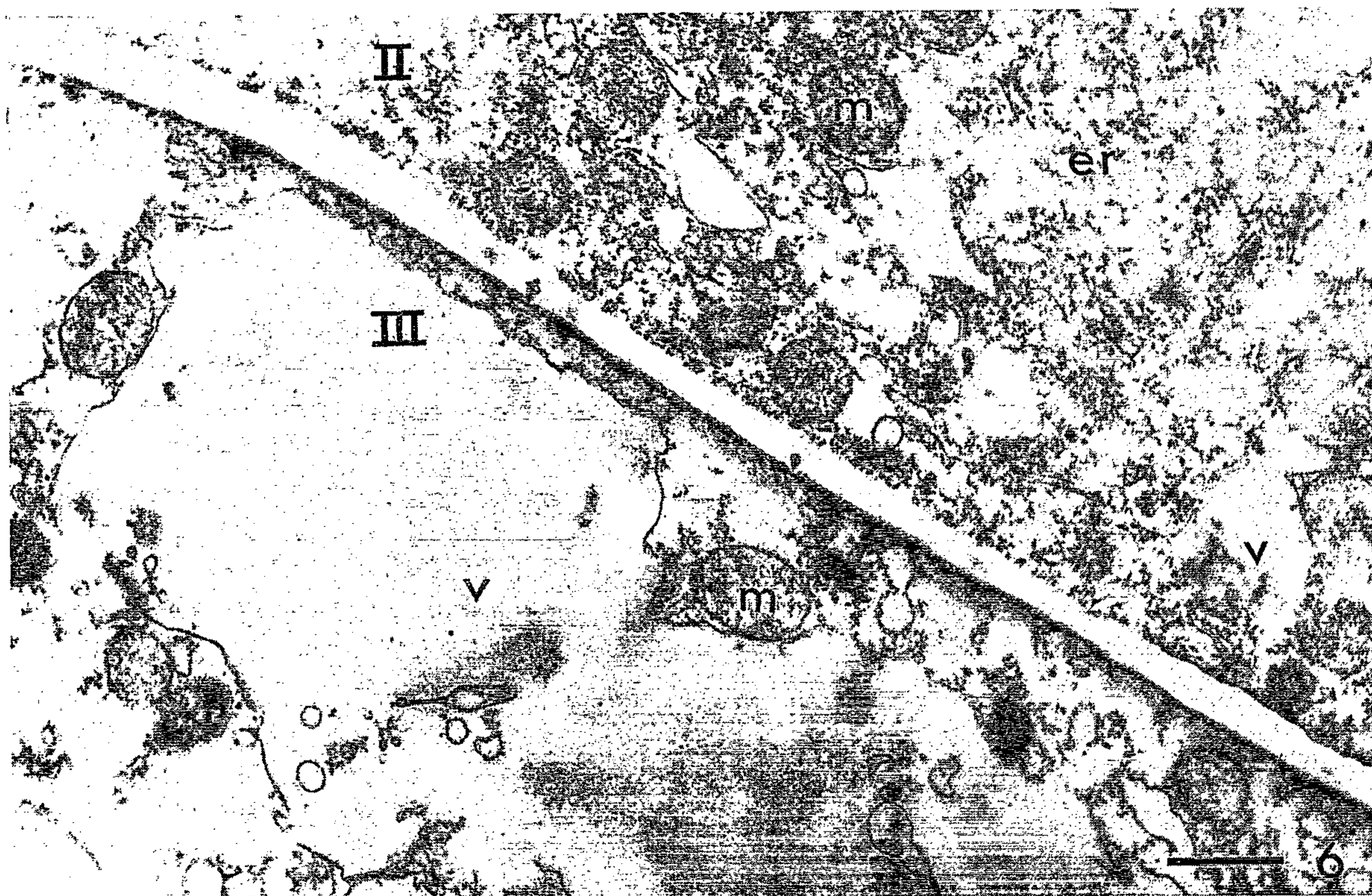


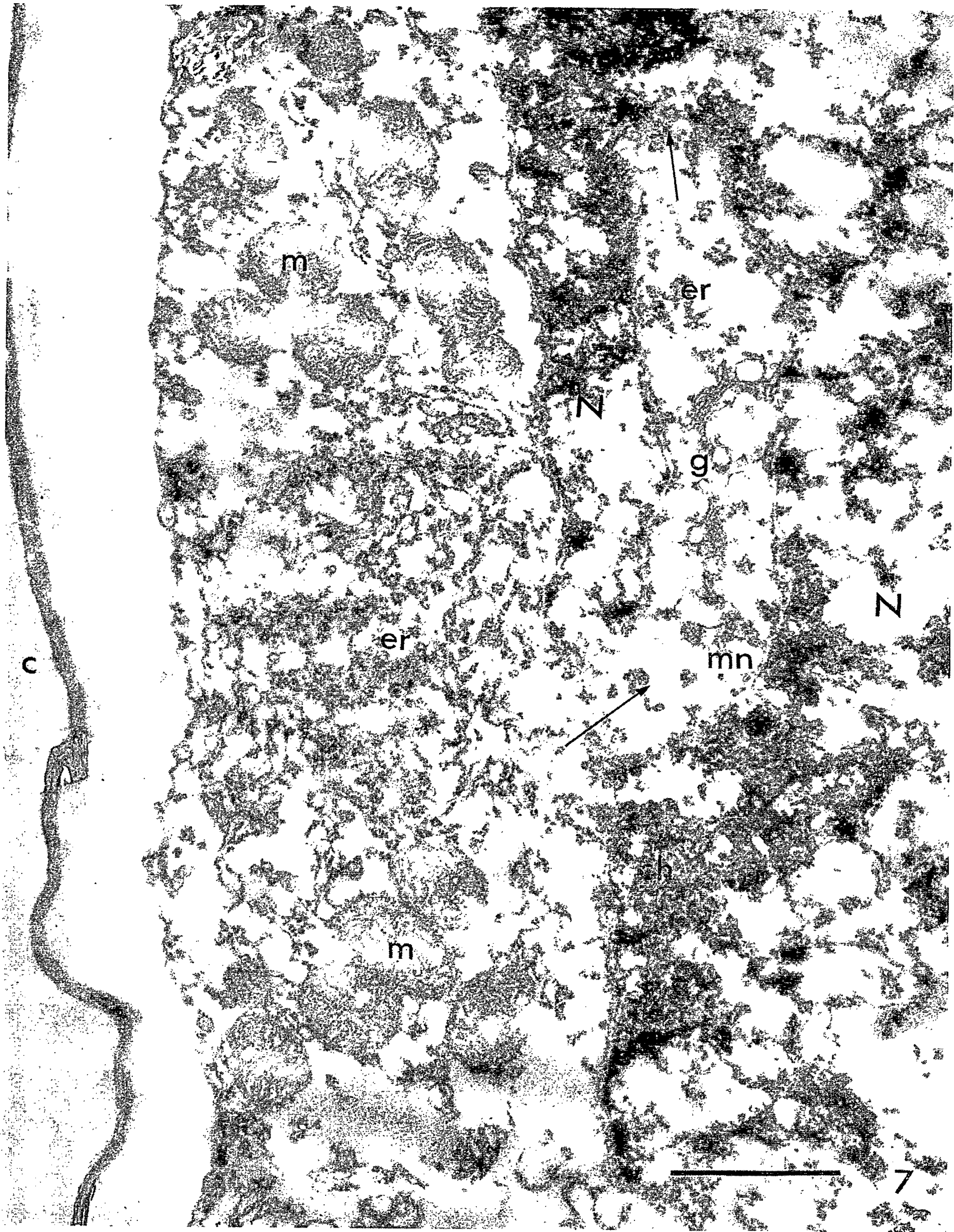

c
mn
ch
v
N
N
p
m
er
er
v
3

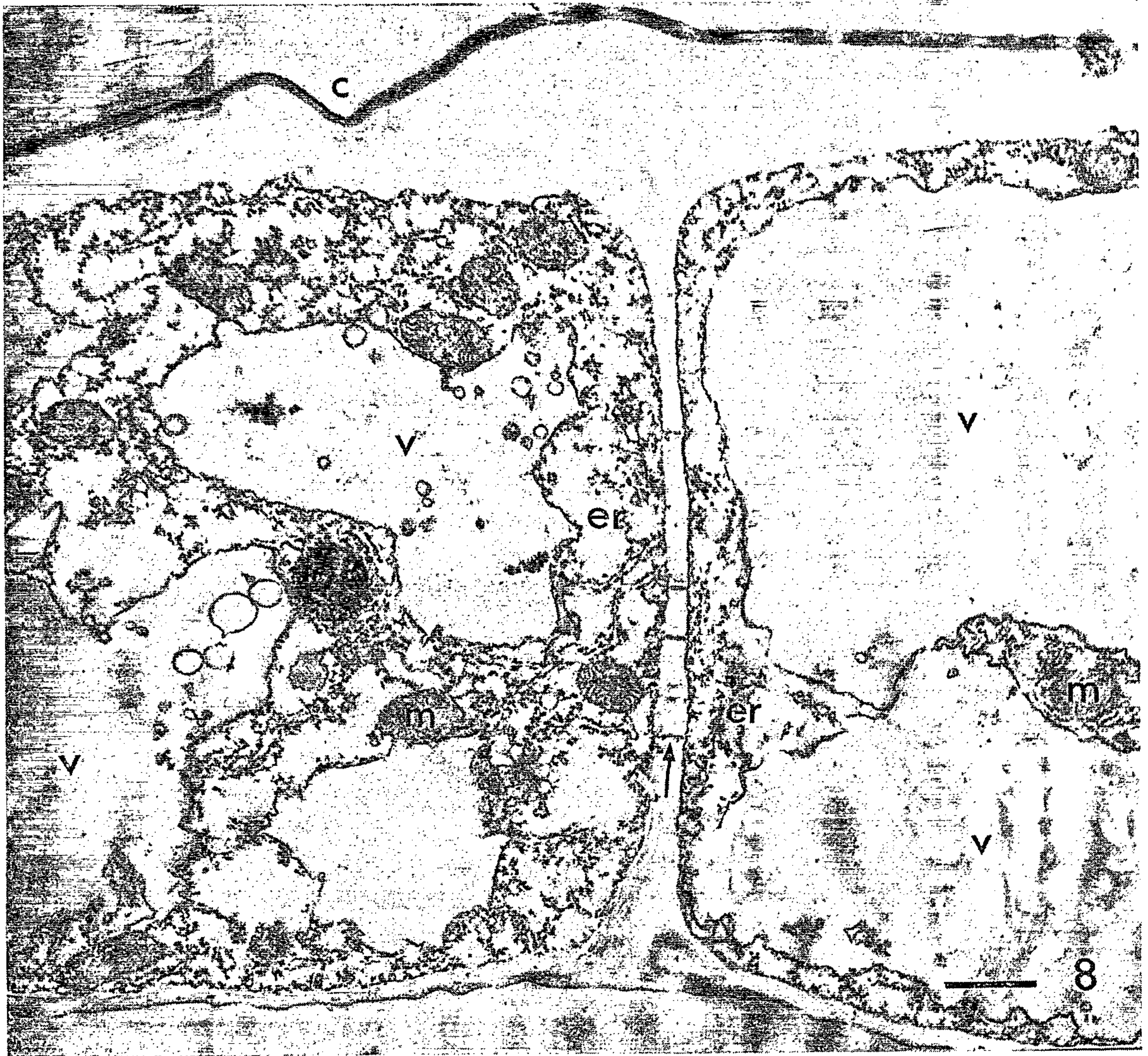

c
v
m
er
4

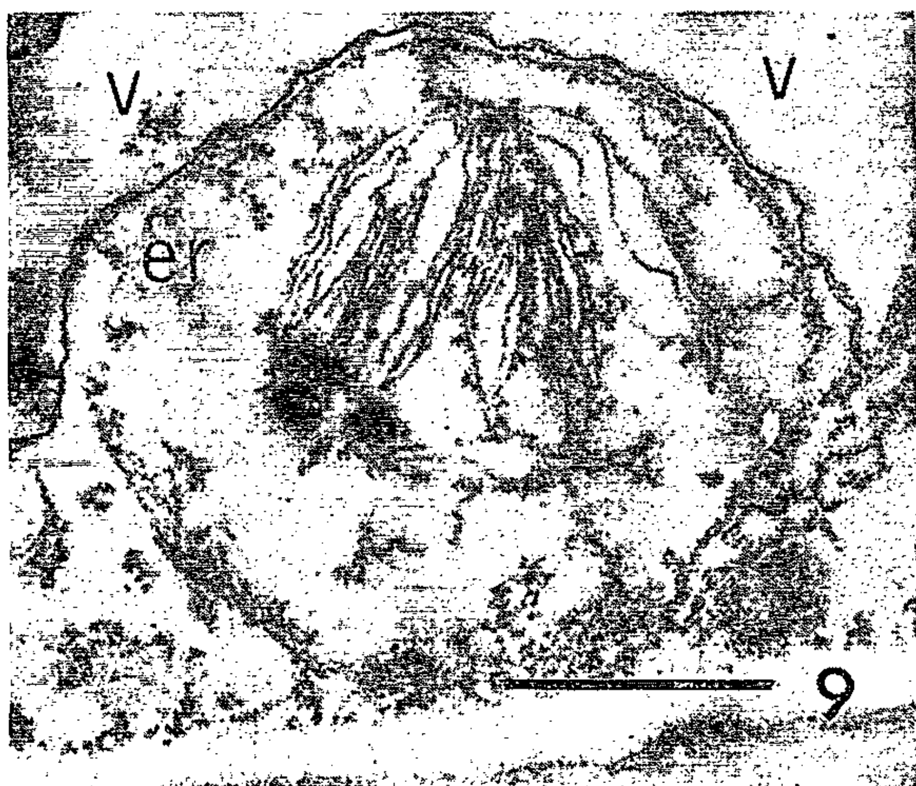
*


I
c
lm
m
er
v
5


II
m
er
III
v
m
v
6


m
er
N
g
N
c
er
mn
h
m
7


c
v
er
m
v
v
er
m
v
8


V
V
er
9

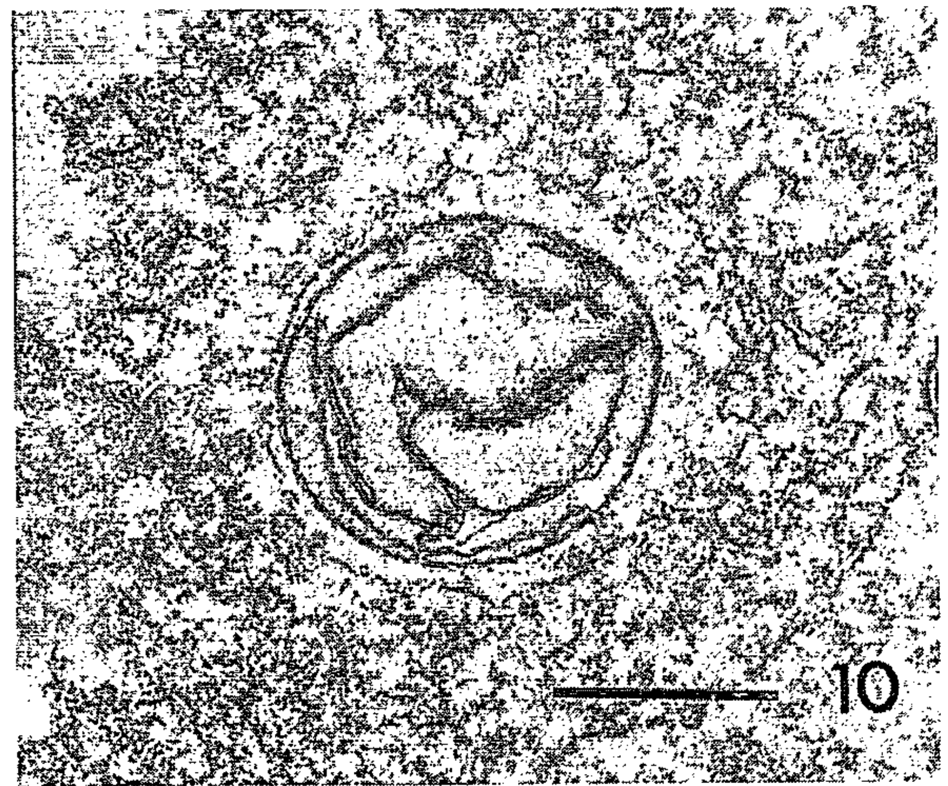

10

Fig. 5. — Cytoplasme d'une cellule épidermique de filet prélevé avant l'anthèse. On notera les vacuoles petites et nombreuses (G × 13 000).

Fig. 6. — Coupe de filet jeune montrant une cellule sous-épidermique (II) et une cellule de parenchyme (III) (G × 13 000).

Fig. 7. — Cellule épidermique de filet en cours d'allongement. g, dictyosome. Les flèches indiquent l'invagination du noyau. On remarquera une accumulation d'ergastoplasme entouré de mitochondries, entre le noyau et la membrane de la cellule (G × 28 000).

Fig. 8. — Deux cellules épidermiques de filet en cours d'allongement, séparées par une membrane transversale pourvue de plasmodesmes (flèche). On remarquera dans les grandes vacuoles l'existence de vésicules qui correspondent à des digitations des membranes de l'ergastoplasme (G × 12 000).

Fig. 9. — Plaste à contour mal défini observé dans une cellule sous-épidermique de filet en cours d'allongement. Les lamelles sont peu nombreuses et assez écartées les unes des autres. On remarquera la présence de granules osmiophiles (G × 22 000).

Fig. 10. — Proplaste provenant d'une cellule épidermique de filet jeune fixé par le permanganate de potassium (G × 18 000).

Les cellules sous-épidermiques présentent un aspect assez comparable à celui des cellules épidermiques (*fig.* 6); il faut, toutefois, remarquer un développement plus grand du système vacuolaire (*fig.* 1).

Dans les cellules parenchymateuses les vacuoles sont beaucoup plus grandes et le réseau de l'ergastoplasme est plus lâche (*fig.* 6).

Au cours de l'élongation des filets, les structures précédemment décrites sont modifiées; nous suivrons ces transformations dans les cellules épidermiques.

Les membranes longitudinales s'amincissent considérablement; leur épaisseur initiale, de 1 μ environ, est réduite à 0,2 ou 0,3 μ en fin d'élongation. L'épaisseur des membranes transversales reste constante.

Au stade II les petites vacuoles confluent en donnant des vacuoles plus grandes à nombreuses invaginations (*fig.* 8). Le cytoplasme est progressivement repoussé à la périphérie de la cellule. Il reste encore assez dense autour du noyau, mais s'aminçit le long des membranes longitudinales (*fig.* 7). L'ergastoplasme présente alors un aspect plus lâche que dans les cellules des filets jeunes; ceci est dû à l'écartement des membranes et à la dispersion des ribosomes. Les mitochondries ne subissent pas de modifications (*fig.* 8).

Au stade III il n'existe qu'une seule grande vacuole centrale qui occupe la majeure partie de la cellule (*fig.* 2 et 4). Le cytoplasme est réduit à un liseré d'ergastoplasme appliqué contre la membrane cellulaire et contenant des mitochondries éparses (*fig.* 4). On observe une accumulation de cytoplasme le long de la membrane transversale (*fig.* 2). Dans le noyau, dont la forme lobée s'accentue, le nucléoplasme est moins dense, la chromatine moins homogène, ce qui lui donne un aspect pycnotique (*fig.* 7).

Les cellules sous-épidermiques subissent des transformations analogues à celles des cellules épidermiques. Dans les cellules parenchymateuses, les membranes de l'ergastoplasme semblent rompues dès le début de l'élongation.

L'observation de la structure des cellules épidermiques nous a montré qu'avant l'allongement le contenu cellulaire est très dense : l'ergastoplasme est abondant; les mitochondries sont nombreuses et les vacuoles petites. Cet aspect rappelle celui des cellules méristématiques. L'étirement ultérieur des cellules entraîne l'amincissement des membranes, tandis que le cytoplasme est repoussé par la formation d'une grande vacuole centrale. Ces modifications sont d'ordre topographique, sauf en ce qui concerne le noyau qui semble subir de plus profonds remaniements entraînant, peut-être, sa dégénérescence.

Les modifications caractéristiques de l'allongement des filets staminaux du *Pennisetum typhoideum* consistent en un amincissement important des membranes longitudinales et un remaniement des constituants cellulaires.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

([1]) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 444.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne*
et *Laboratoire de Biologie végétale S. P. C. N.*,
12, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

CARYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations sur la caryosystématique et l'écologie de* Myosotis silvatica (*Ehrh.*) *Hoffm.* sensu latissimo. Note (*) de Mlle **Solange Blaise**, présentée par M. Roger Heim.

Observations cytotaxonomiques sur *Myosotis silvatica* (Ehrh.) Hoffm. *sensu lato* en France où existent des populations à $2n = 18$, 24, 32 et 48. Discussion de ces résultats en fonction de la distribution géographique.

Ayant entrepris depuis un certain temps une révision biosystématique du genre *Myosotis* L., nous nous proposons de consigner ici les premiers résultats caryologiques dont nous disposons en ce qui concerne *Myosotis silvatica* (Ehrh.) Hoffm. *sensu latissimo*. Sans préjuger des conclusions auxquelles nous conduira l'étude d'ensemble que nous poursuivons, nous utilisons provisoirement pour l'exposé de nos résultats la nomenclature adoptée par H. Gams (1), nous réservant de faire allusion dans la discussion à d'autres taxa qui n'ont pas été envisagés dans cette Note. Les numérations que nous avons faites sur des échantillonnages effectués dans des populations des Vosges, du Massif Central, des Alpes, des Pyrénées, de Corse et du Maroc, nous ont donné les résultats suivants :

I. Vosges. — *Forêts du massif du Hohwald :* vers Lisbach, $2n = 18$; vers le château d'Andlau, $2n = 18$. *Forêts du col du Bonhomme* (Haut-Rhin) : col de Louschpach, $2n = 32$.

II. Massif Central. — *Environs de Besse-en-Chandesse :* forêts de Vaucoux, $2n = 32$; forêts des gorges de Courgoul, $2n = 32$. *Puy-de-Sancy :* hêtraies et Mégaphorbiées (vallée de Chaudefour), $2n = 32$; cascade de l'Aigle, $2n = 48$; éboulis du val d'Enfer au pied du Puy de Sancy, $2n = 48$. *Cantal :* forêts entre Condat et Lugarde, $2n = 32$.

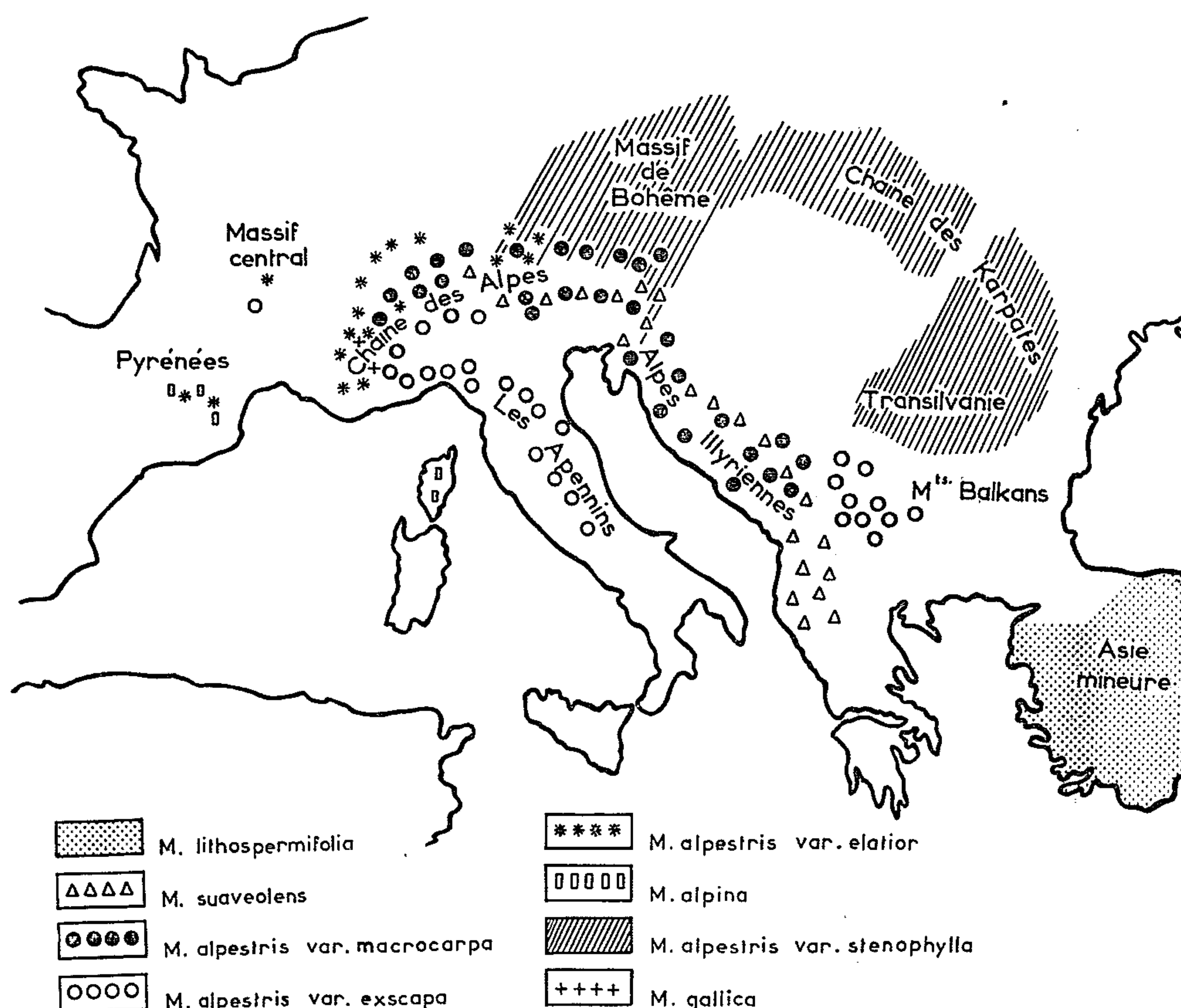
III. Alpes. — *Valais :* Grand-Mourin (massif des Échesettes), $2n = 32$; pelouses alpines vers le sommet du Grand-Mourin, $2n = 24$. *Massif de la Grande Chartreuse :* forêt de Porte au pied du Chamechaude, $2n = 32$; forêt du monastère de la Chartreuse au pied du Grand-Som, $2n = 32$; col de Bovinant au Grand-Som, $2n = 48$. *Massif du Vercors :* pas de Chattons vers le Grand-Veymont, $2n = 48$; col Saint-Alexis, $2n = 32$; forêt de Touche près de Villard-de-Lans, $2n = 32$. *Région du mont Cenis :* cirque de la Ronche au-dessus du lac du mont Cenis, $2n = 24$; forêt entre Lanslebourg et le col du mont Cenis, $2n = 32$; sources de l'Arc, $2n = 24$. *Région du col du Lautaret :* pâturages autour du chalet alpin, $2n = 48$; pâturages vers le col du Chardonnet, $2n = 48$; pâturages sur le plateau d'Emparis, $2n = 48$; combe à neige de Roche-Noire, $2n = 24$; col d'Arsine, $2n = 24$; Les Clochettes, au Combeynot, $2n = 24$. *Haute vallée du Drac :* forêt à l'ubac, $2n = 32$; Orsière, $2n = 24$. *Hautes-Alpes :* Roche Baron, $2n = 24$; col de Vars, $2n = 24$; col d'Izoard, $2n = 24$; grand belvédère du mont Viso, $2n = 24$. *Alpes maritimes :* col de Restefond, $2n = 24$; vallon de Demandols, $2n = 24$; au pied de Las Donnas, $2n = 24$. *Préalpes et montagnes de Provence :* Thorenc, aux quatre chemins (Alpes-Maritimes), $2n = 48$; montagne de Lachens (Var), $2n = 48$; montagne de l'Audibergue (Alpes-Maritimes), $2n = 48$; plateau de Caussols, vers le col du Clapier (Alpes-Maritimes), $2n = 48$; forêt vers Turini (Alpes-Maritimes), $2n = 32$.

IV. Pyrénées. — *Les Bouillouses* (Pyrénées-Orientales), $2n = 32$. *Massif de Néouvielle :* vallée du Badet, $2n = 32$; port de Campbielh, $2n = 24$; au-dessus d'Orédon : mont Pelat, $2n = 24$; cirque supérieur de l'Estaragne, $2n = 48$.

V. Corse. — *Torrent près de Vizzavona* (R. de Vilmorin leg.), $2n = 18$.

VI. Maroc. — Massif calcaire central au djebel Tazaot (C. Sauvage leg.), $2n = 32$.

Ces résultats font apparaître quatre groupes à $2n = 18$, $2n = 24$, $2n = 32$ et $2n = 48$. Mais, d'après leurs caractères morphologiques, les populations à $2n = 24$ et à $2n = 48$ chromosomes sont à rapporter au subsp. *alpestris* Schmidt *sensu latissimo*, celles qui sont à $2n = 32$ semblent coïncider avec le subsp. *variabilis* Angelis. Enfin les populations à $2n = 18$ peuvent être attribuées au subsp. *silvatica* Ehrh. *sensu stricto*.



Carte de la répartition approximative des taxa du subsp. *alpestris* Schmidt établie d'après les localités citées dans la bibliographie.
(Les signes sont des symboles et ne correspondent pas à des localités précises.)

La plante récoltée en Corse est un représentant du subsp. *Soleirolii* (Godr.) P. Fournier de *Myosotis silvatica* Ehrh. ex Hoffm.

Les graines du Maroc ont été récoltées sur un pied de *Myosotis alpestris* Schm. var. *rifana* Maire.

Bien qu'aux environs du Lautaret et dans les Hautes-Pyrénées les deux cytotypes de *M. silvatica* (Ehrh.) Hoffm. subsp. *alpestris* Schmidt coexistent, il semble, d'après les données ci-dessus rapportées, qu'en gros, le type tétraploïde, qui est le seul paraissant exister dans le Massif Central, se situe, dans les Alpes, à la périphérie de l'aire de distribution des populations diploïdes, contrairement à l'affirmation de J. Contandriopoulos (2) fondée sur des données bibliographiques incomplètes.

Au Lautaret où nous avons pu observer un nombre de populations plus grand que dans les Hautes-Pyrénées, la répartition des deux types semble se faire en fonction des associations : les populations tétraploïdes sont liées aux prairies, soit à *Festuca spadicea*, soit à *Trisetum flavescens*, tandis que les diploïdes sont localisés dans les combes à neige et les pelouses aussi bien basophiles qu'acidophiles de l'étage alpin. Mais il faut souligner qu'en pénétrant plus avant dans les Alpes internes on ne trouve plus que des diploïdes même dans les prairies à *Festuca spadicea*, tandis que dans la zone externe des Alpes il n'y a que des populations tétraploïdes même dans les pelouses alpines comme celles du Bovinant.

Myosotis silvatica (Ehrh.) Hoffm. subsp. *variabilis* Angelis à $2n = 32$ semble, en France, indifférent au substratum, il paraît, par contre, assez strictement lié à certaines associations de clairières des étages montagnard et subalpin et associations rudérales, comme les reposoirs à moutons, de l'étage alpin, associations présentant en commun des caractéristiques écologiques telles que l'humidité, un ombrage léger ou nul et un sol riche en matière organique.

Compte tenu de nos résultats ainsi que de ceux fournis par la bibliographie et abstraction faite des erreurs ou imprécisions dues à une systématique embrouillée de ce groupe, nous remarquons ce qui suit : d'après les auteurs, dont notamment A. Béguinot ([3]), G. Stroh ([4]) et T. Vestergren ([5]), le subsp. *alpestris* semble se subdiviser en au moins huit taxa : *Myosotis lithospermifolia* Willd. du Sud de la Russie, de l'Iran, l'Irak, la Perse, le Caucase, l'Arménie et l'Asie mineure; *Myosotis suaveolens* W. et K. dont l'aire s'étendrait de la péninsule balkanique jusqu'à l'Istrie au Nord-Ouest et même, comme le précise Béguinot, une partie des Alpes où il pousse en mélange avec *Myosotis alpestris* F. W. Schmidt var. *macrocarpa* Vestergren qui gagne vers l'Ouest jusqu'au Massif Central; *Myosotis alpestris* var. *exscapa* (DC.) Roem. et Schult. des sommets des Apennins ainsi que de ceux d'une partie des Alpes et de la Macédoine, *Myosotis alpina* Lap. des Pyrénées et de quelques points isolés des Alpes; *Myosotis gallica* Vestergren qui serait répandu dans les Alpes françaises; *Myosotis alpestris* F. W. Schmidt var. *stenophylla* (Knaf) Vestergren qui s'étendrait de la partie orientale des Alpes jusqu'en Russie moyenne en couvrant la Bohême et les Carpathes et *Myosotis alpestris* F. W. Schmidt var. *eliator* Gaudin occupant dans les Alpes la bordure occidentale et quelques régions plus centrales telles que le Tyrol, et dans le Massif Central et les Pyrénées des pâturages et éboulis subalpins.

Quelques numérations chromosomiques de ces taxa ont été effectuées par Merxmüller et Grau ([6]) le plus souvent sur une ou deux populations de chacun d'eux. En extrapolant on peut conclure à la diploïdie des six premières espèces, sous-espèces ou variétés citées plus haut et à la tétraploïdie des deux variétés suivantes. Le problème se pose de savoir

si ces cytotypes sont isolés sexuellement; des croisements possibles entre la var. *macrocarpa* et *M. suaveolens* sont peut-être à l'origine de l'apparition du var. *stenophylla*, tandis que le var. *elatior* aurait pour parents les var. *exscapa* et *macrocarpa*. En attendant une étude morphologique plus précise de notre matériel, la carte de répartition ci-contre nous suggère le rattachement possible des diploïdes des Alpes-Maritimes à la var. *exscapa*, de ceux du reste des Alpes françaises à la var. *macrocarpa* et des populations tétraploïdes de Provence et des Préalpes calcaires du Nord à la var. *eliator* ainsi d'ailleurs que celles du Massif Central et des Pyrénées.

En ce qui concerne les subsp. *silvatica* et *variabilis*, le premier comportant trois cytotypes à 18, 20 et 22 chromosomes, le deuxième couvrant une aire très vaste dans laquelle les populations ont toutes 32 chromosomes, les données actuellement disponibles, tant celles fournies par la bibliographie que les nôtres sont, à notre sens, encore insuffisantes pour permettre une discussion.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) H. GAMS, *in* G. HEGI, *Illustrierte Flora von Mitteleuropa*, 5, 1926, p. 2165-2169.
(2) J. CONTANDRIOPOULOS, *Rev. gén. Bot.*, 71, 1964, p. 361-381.
(3) A. BÉGUINOT, *Ann. di Bot.*, Rome, 1, 1904, p. 281-284.
(4) G. STROH, *Beih. bot. Centralblatt*, 61, 1942, p. 323-328.
(5) T. VESTERGREN, *Arkiv. bot. Stockh.*, 29, A, n° 8, 27, 1939, p. 2-39.
(6) H. MERXMÜLLER et J. GRAU, *Ber. deutsch. bot. Gesell.*, 76, Heft 1, 1963, p. 23-29.

*(Laboratoire de Biologie végétale S. P. C. N.,
Faculté des Sciences de Paris-Orsay, Orsay, Seine-et-Oise.)*

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude autoradiographique des synthèses d'acide ribonucléique* (RNA) *au cours de la microsporogenèse chez le* Rhœo discolor (*Hance*). Note (*) de M. **Louis Albertini**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude de l'incorporation de l'uridine tritiée, au cours des différents stades de la microsporogenèse chez le *Rhœo discolor*, a permis de mettre en évidence une activité continue de synthèse de RNA dans le tissu nourricier; au moment de l'individualisation et de la croissance des microspores, l'activité de synthèse du nucléole des noyaux du périplasmodium s'élève, pendant que le noyau et le cytoplasme des microspores commencent à incorporer l'uridine-^{3}H.

Des inflorescences entourées de leurs bractées ont été prélevées sur un même clone de *Rhœo discolor*; la base de l'axe de ces inflorescences a été immergée pendant 27 h à 20°C dans une solution minérale ([6]) additionnée de 10 μC d'uridine-5.6-T (*n*) (activité spécifique : 1,1 Ci/mM) par millilitre. Les anthères, fixées dans le mélange alcool-acide acétique (3 : 1), ont été coupées à 10 μ d'épaisseur après inclusion à la paraffine.

Les coupes déparaffinées ont été réparties en deux lots :

1. Des préparations ont été traitées par l'acide perchlorique 2 % à 0°C pendant 20 mn, selon Ogur et Rosen ([3]), pour extraire les précurseurs et le RNA de bas poids moléculaire.

2. Des préparations ont été soumises à une digestion enzymatique par la ribonucléase pendant 2 h à 45°C.

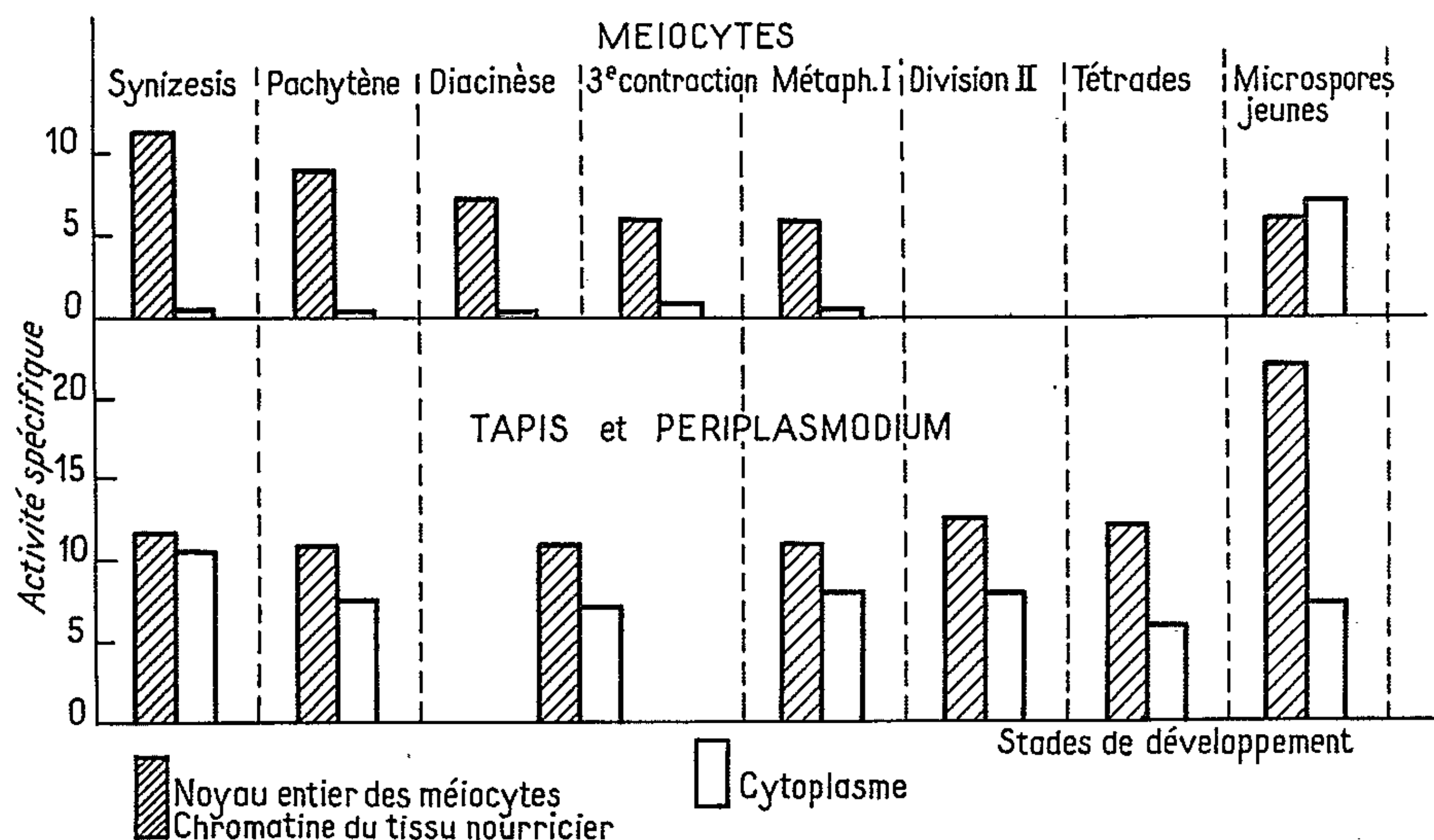
Après le traitement 1 ou 2, suivi lui-même d'un lavage soigné à l'eau distillée et du séchage des coupes, le procédé autoradiographique de Ficq ([2]) a été appliqué (émulsion nucléaire Ilford « in gel form » type K_2; temps d'exposition en chambre noire : 1 mois; révélateur : diaminophénol).

Avant montage, les coupes ont été colorées à l'hématoxyline de Harris ou au vert de méthyle-pyronine de Unna.

Résultats. — La figure 1 permet de suivre les variations d'activité spécifique (nombre de grains par 100 μ^2 de structure) du noyau et du cytoplasme des méiocytes et du tissu nourricier au cours des différents stades de la méiose.

L'incorporation d'uridine-^{3}H dans les noyaux des méiocytes, importante au stade synizesis, se stabilise à un taux relativement plus bas au cours des autres stades de la prophase I, puis s'annule en fin de division I; durant la division II et au stade des tétrades, elle demeure nulle et ne redevient observable qu'au moment où les microspores qui viennent de s'individualiser entrent dans une période de croissance cellulaire et de différenciation membranaire [stades 1, 2 et 3 que Beatty ([1]) a définis pour le *Tradescantia paludosa*]. L'activité cytoplasmique des méiocytes est nulle, ou presque, durant toute la méiose; seul le cytoplasme des microspores incorpore l'uridine-^{3}H et il est à noter que le taux de cette incor-

poration cytoplasmique est du même ordre que celui du noyau des microspores.



Les synthèses de RNA dans le cytoplasme ou la chromatine du tissu nourricier s'effectuent de façon nette et relativement constante jusqu'au stade des tétrades, l'activité de la chromatine étant sensiblement supérieure à celle du cytoplasme; au synizesis, l'incorporation accrue dans le cytoplasme précède les divisions nucléaires du tapis. Il faut souligner que le périplasmodium qui résulte de l'évolution du tapis à la fin de la période synaptique, montre une activité de synthèse en RNA équivalente à celle des cellules nourricières initiales jusqu'à la formation des tétrades; au stade des microspores jeunes, l'incorporation dans la chromatine du périplasmodium augmente très sensiblement.

Dans le tissu nourricier, l'activité spécifique de synthèse nucléolaire apparaît très élevée et relativement constante durant toute la méiose (*voir* tableau II); au cours de la méiose, l'activité globale nucléolaire croît proportionnellement à la surface nucléolaire jusqu'au stade des tétrades; à ce dernier stade, les noyaux diploïdes du périplasmodium possèdent le plus souvent un nucléole unique à surface maximale.

TABLEAU II.

Nucléoles des noyaux du périplasmodium.

L'activité spécifique cytoplasmique est donnée à titre comparatif.

	Stade.		
Périplasmodium.	Pachytène.	Tétrades.	Microspores jeunes.
Surface de la section nucléolaire (μ^2)..........	6,0	10,8	5,6
Activité globale nucléolaire (*)...............	8,6	14,3	16,7
» spécifique nucléolaire.................	143,3	132,5	298,2
» » cytoplasmique...............	7,7	6,1	7,5

(*) Nombre total de grains par nucléole.

Lorsque les microspores s'individualisent, la décroissance du nucléole des noyaux du périplasmodium est accompagnée d'une très nette augmentation de l'activité spécifique nucléolaire (*voir* tableau II), cependant que la chromatine de ces mêmes noyaux incorpore l'uridine plus activement et que la synthèse nucléaire et cytoplasmique de RNA devient nette chez les microspores.

L'étude cytochimique montre que la quantité globale de RNA diminue dans le nucléole des noyaux du périplasmodium, lorsqu'on passe du stade des tétrades au stade des microspores ; il semble donc que les fortes synthèses de RNA dans le nucléole au stade des microspores tendent à compenser l'importante diminution de RNA nucléolaire. Peut-être assiste-t-on à une migration de RNA nucléolaire, sous forme de molécules dépolymérisées, vers le cytoplasme et le noyau des microspores où un RNA marqué est synthétisé ?

Il importe de noter l'activité *continue* de synthèse de RNA du tapis et du périplasmodium au cours de la méiose et de souligner qu'à partir du stade des tétrades jusqu'à la fin de la première période de croissance de la microspore (cytoplasme devenant dense, début de formation de l'exine), les activités de synthèse des noyaux et surtout des nucléoles sont particulièrement élevées dans le périplasmodium.

Le périplasmodium des Commélinacées est donc physiologiquement actif, ainsi qu'en 1915 Tischler (5) l'avait déjà remarqué.

Taylor (4) a fait une étude des synthèses de RNA au cours de la méiose chez le *Lilium longiflorum*, en utilisant l'acide orotique-^{14}C et la cytidine-^{3}H comme précurseurs ; en rapprochant son étude de la mienne, on constate que le tapis sécréteur de *Lilium longiflorum* présente un comportement analogue à celui du tapis à évolution plasmodiale de *Rhœo discolor* entre la prophase I et le stade des tétrades. De même, l'incorporation de RNA dans les méiocytes s'effectue de façon assez semblable chez ces deux plantes, bien qu'on ait affaire à deux types nettement différents de méiose. Les synthèses de RNA semblent donc se faire selon un *mode unique* chez des plantes à méiose et à tapis nettement différents.

Les résultats d'un travail en cours sur les synthèses de protéines et leurs relations avec le RNA seront présentés dans une prochaine publication.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) J. W. Beatty et A. V. Beatty, *Amer. J. Bot.*, 40, n° 8, 1953, p. 593-596.
(2) A. Ficq, Monographie n° 9, 1961, Institut interuniversitaire des Sciences nucléaires, Bruxelles.
(3) M. Ogur et G. Rosen, *Arch. Biochem. Biophys.*, 25, 1950, p. 262.
(4) J. H. Taylor, *Amer. J. Bot.*, 46, n° 7, 1959, p. 477-484.
(5) G. Tischler, *Iahrb. f. wiss. Bot.*, 55, 1915, p. 53-86.
(6) Milieu minéral dilué de la Station expérimentale de NewJersey, *voir* P. Chouard, *Cultures sans sol*, p. 62.

(*Laboratoire de Cytologie*
de l'École Nationale Supérieure Agronomique de Toulouse.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Modification des corrélations entre bourgeons de préfeuilles chez le* Cicer arietinum *L. sous l'influence de la kinétine. Rôle des cotylédons et des racines.* Note (*) de Mme **Éliane Hugon**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Sur des jeunes plantes de *Cicer arietinum* décapitées au-dessus de la préfeuille supérieure et privées de racines et de cotylédons, la kinétine (5 ou 10 mg/l) appliquée sous la préfeuille inférieure inverse le sens des préséances : le bourgeon axillaire supérieur est inhibé par l'inférieur. En présence des cotylédons et des racines, le même traitement aboutit au développement de deux pousses subégales. Le saccharose (20 g/l) a une influence analogue à celle des racines et des cotylédons.

L'action de la kinétine sur la croissance des bourgeons axillaires de Pois chiches étiolés, conservant racines et cotylédons et décapités au-dessus de la deuxième préfeuille, est connue. Sur les témoins, le bourgeon supérieur (bgpf 2) inhibe corrélativement l'inférieur (bgpf 1). L'apport de kinétine par piqûre sous le bourgeon dominé conduit à une levée d'inhibition totale avec égalisation des deux pousses [1] (tableau 1-A).

Nous montrerons ici que ce résultat ne peut être obtenu qu'en présence des racines et des cotylédons.

1. La suppression des racines seules n'apporte aucun élément nouveau, sauf une diminution de la croissance globale.

La suppression des cotylédons seuls ne modifie pas non plus le sens des résultats (tableau 1-B) :

a. Elle provoque une légère inhibition de la croissance générale, puisque la longueur totale de la pousse dominante et celle de la pousse dominée sont plus faibles que sur les plantes pourvues de cotylédons.

b. L'intensité des corrélations d'inhibition (mesurée par le rapport des longueurs de la pousse dominante à la pousse dominée) est renforcée (bgpf 2/bgpf 1 = 7,4).

c. Par injection d'une solution de kinétine (40 μl environ) sous le bourgeon dominé, on retrouve la tendance à l'égalisation des deux pousses (bgpf 2/bgpf 1 = 1,7).

La somme des longueurs des deux rameaux demeure constante, le résultat provient donc d'une diminution de la taille du bourgeon dominant.

2. Au contraire, la suppression simultanée des cotylédons et des racines provoque une modification totale des préséances [tableau 1-C (1)].

a. En l'absence de kinétine :

1° la croissance globale des deux rameaux diminue beaucoup;

2° le gradient de dominance, c'est-à-dire le rapport de longueur entre les deux bourgeons se renforce par inhibition plus poussée de bgpf 1 (bgpf 2/bgpf 1 = 9,2).

TABLEAU I.

Influence de la kinétine sur les corrélations entre les bourgeons des deux préfeuilles de Cicer arietinum *L.*

A. En présence des cotylédons et des racines.
B. Après suppression des cotylédons.
C. Après suppression des cotylédons et des racines :
(1) Kinétine en l'absence de saccharose;
(2) Kinétine en présence de saccharose.

Résultats relevés cinq jours après le traitement.

			Nombre de plantes.	Longueur moyenne des bourgeons axillaires (mm). bgpf 2.	bgpf 1.	$\frac{\text{bgpf 1}}{\text{bgpf 2}}$.	bpf 2 + bgpf 1 (mm).
A.		Témoins (eau bidistillée)	25	72,8	16,3	4,6	89,1
		Kinétine 10 mg/l	»	54,3	30,9	1,7	85,2
		» 50 »	»	57,2	29,3	1,9	86,5
B.		Témoins (eau bidistillée)	25	54,2	7,5	7,4	61,5
		Kinétine 10 mg/l	»	38,7	21,9	1,7	60,6
		» 50 »	»	42,4	17,1	2,5	59,5
C.	(1)	Témoins (eau bidistillée)	20	23,1	2,5	9,2	25,6
		Kinétine 1 mg/l	»	4,3	13,2	0,3	17,5
		» 5 »	»	3,8	14,6	0,3	18,4
	(2)	Témoins (eau bidistillée)	20	23,4	2,7	8,8	26,1
		Témoins (eau + saccharose 20 g/l)	»	23,7	5,2	4,5	28,9
		Kinétine 1 mg/l	»	3,8	16,7	0,2	20,5
		» » + saccharose 20 g/l	»	10,9	14,4	0,9	24,3

b. L'apport de kinétine par injection sous le bourgeon ou trempage direct de la tige dans une solution entraîne, aux concentrations de 1 à 5 mg/l, un renversement total des corrélations : le bourgeon habituellement dominant est presque totalement inhibé. La somme bgpf 1 + bgpf 2 diminue, parce que la stimulation de bgpf 1 ne compense pas l'arrêt de croissance de bgpf 2.

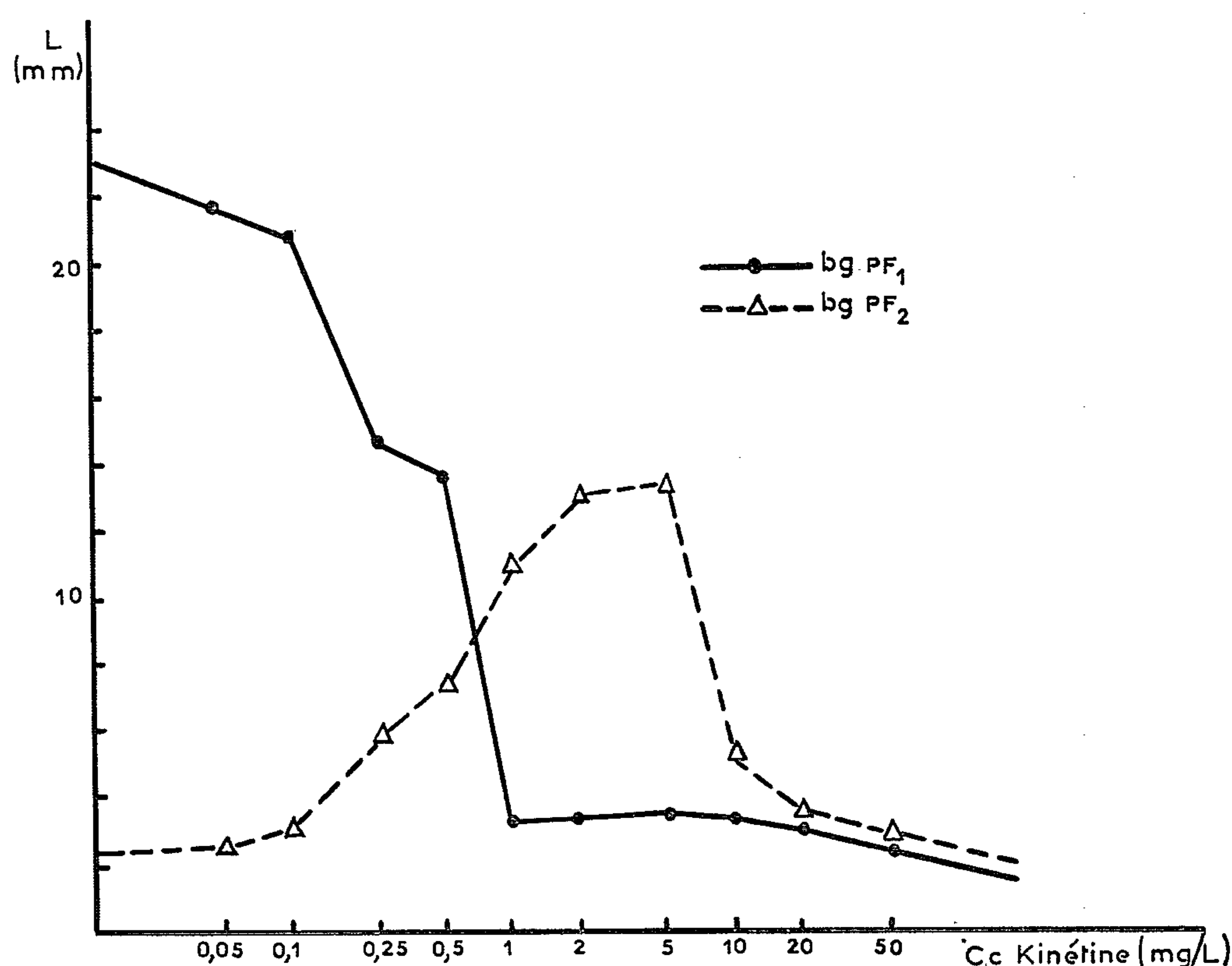
3. En l'absence de cotylédons et de racines, l'addition de sucre à la kinétine supprime dans une large mesure le renversement des corrélations [tableau 1-C (2)].

a. En l'absence de kinétine, la croissance globale des plantes dont la tige trempe dans l'eau sucrée est comparable à celle des témoins trempant dans l'eau bidistillée.

Cependant l'intensité des corrélations diminue.

b. L'addition de kinétine à l'eau sucrée ne conduit plus à un renversement, mais à une égalisation des pousses comme lorsque cotylédons et racines ou racines seules étaient présents (bgpf 2/bgpf 1 = 0,9).

4. En l'absence de cotylédons et de racines, l'utilisation de concentrations variées de kinétine montre que ces résultats sont très facilement reproductibles et permet de construire la figure 1 où sont comparées les longueurs des bourgeons dominants et dominés. Le renversement des corrélations apparaît brutalement à 1 mg/l et se maintient jusqu'à 5 mg/l. Au-dessus se manifeste une inhibition généralisée avec apparence d'égali-



Influence de la kinétine appliquée sous le bourgeon dominé (bgpf 1) de plantes privées de racines et de cotylédons.

sation; au-dessous une absence d'action. Cependant, à 0,5 mg/l, on observe une intéressante tendance à la disparition des corrélations, qui rappelle celle observée en présence de racines ou de saccharose. Mais elle est ici très labile. Tout se passe comme si, dans ces conditions, la plante était incapable de nourrir simultanément deux bourgeons.

Le rôle des cotylédons et surtout des racines est donc trophique. Il est en partie remplaçable par un glucide. Une nutrition suffisante est indispensable pour que la kinétine fasse disparaître des corrélations, sinon elle ne peut qu'en créer de nouvelles au profit de l'organe qu'elle a stimulé.

(*) Séance du 21 décembre 1964.
(1) E. Hugon, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 350.

(*Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences, 4-6, rue Ledru, Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Culture de tissus végétaux sur milieu liquide renouvelé ou périodiquement transvasé.* Note (*) de Mlle **Monique Richez**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le renouvellement périodique du milieu liquide entraîne une augmentation de croissance pouvant atteindre 50 % de celle du témoin; un transvasement périodique du milieu produit le même effet, qui doit être attribué, semble-t-il, au brassage de l'atmosphère surmontant la culture.

La culture des tissus végétaux, telle qu'elle est pratiquée par Gautheret (1) et adaptée par Heller (2) pour le milieu liquide, s'effectue dans un tube vertical, contenant environ 25 ml de milieu et obturé par un tampon de coton et une mince feuille d'étain. Cette technique comporte le risque, pendant les deux mois que dure la culture, d'une altération du liquide nutritif (épuisement du milieu, exsorption par les tissus de déchets toxiques) ou d'une modification de l'atmosphère des tubes (conditions asphyxiques).

Il convenait de rechercher l'importance jouée par ces divers facteurs.

1. Des cultures de tissus de Carotte furent effectuées d'une part sur un milieu liquide fixe et d'autre part sur un milieu intégralement renouvelé tous les huit jours à l'aide de l'appareil ci-contre (*fig.* 1). Ce dispositif, qui rappelle celui de Sossountzov (3) destiné à des solutions nutritives coulantes, est basé sur le principe des vases communicants. Les cultures entretenues dans ces conditions sont plus chlorophylliennes que les témoins et manifestent une croissance supérieure (tableau I).

Tableau I.

Influence du renouvellement du milieu sur la prolifération de tissus de Carotte (trois expériences).
[Chaque nombre indique un poids moyen (cg) établi sur 12 cultures.]

Témoin sur milieu liquide (cg).	Milieu renouvelé.	
	cg.	% du témoin.
93	128	138
75	114	152
122	135	111

2. Cette meilleure prolifération ne semble pas pouvoir être imputée à la suppression d'un gradient de diffusion des ions dans le liquide [à la différence de ce qui se passe en milieu gélosé (4)], ni à l'élimination de déchets

toxiques rejetés par les explantats au cours de leur croissance, mais à une modification de l'atmosphère surmontant ces cultures. En effet :

a. Des prélèvements effectués à divers niveaux d'un milieu liquide préalablement marqué au ^{32}P, ont donné des valeurs identiques (tableau II).

TABLEAU II.

Phosphore présent après un temps donné, dans le milieu de culture, au contact du fragment et à la base du tube.
(Résultats en coups par minute par millilitre.)

	Partie supérieure.	Partie inférieure.
1 jour	9 660	9 660
2 jours	9 380	9 240
5 »	9 030	9 100
7 »	9 030	8 890
2 semaines	8 540	8 680
3 »	8 510	8 470
4 »	8 680	8 820
8 »	9 190	9 250

b. Les milieux liquides usagés (deux mois de culture préalable) permettent une aussi bonne croissance que les milieux témoins, même si l'on ne leur rajoute pas d'éléments nutritifs (tableau III).

TABLEAU III.

Croissance de tissus de Carotte placés sur un milieu témoin (T), *sur un milieu usagé ayant servi à une culture antérieure de deux mois et utilisé soit tel quel* (U), *soit après réaddition des doses correspondant au milieu neuf* (U + T) *ou au tiers de ces doses* (U + T/3) (*pour tenir compte d'un éventuel épuisement*).
(Résultats en centigrammes, moyenne sur 12 cultures.)

	T.	U.	U + T.	U + T/3.
1re expérience	105	72	98	63
2e expérience	119	118	125	140

c. Si l'on fait circuler, durant deux mois, un courant d'air aseptisé à la surface des tissus (milieu gélosé), le poids moyen des cultures est considérablement augmenté (188 cg contre 133 cg).

3. Les résultats précédents incitent à se demander si un mouvement de va-et-vient du liquide, obtenu par simple transvasement du milieu nutritif (soutirage et remise en place du milieu par abaissement et élévation du flacon réservoir, sans nouvelle addition), n'aurait pas le même effet sur la croissance que le renouvellement.

Des fragments de tissus furent placés sur des milieux dont la composition minérale variait d'une concentration égale au quart de la valeur témoin à une concentration huit fois supérieure à cette dernière (pour

déceler l'interférence éventuelle d'un épuisement du milieu). Les comparaisons ont porté — en deux expériences se complétant — sur des milieux :

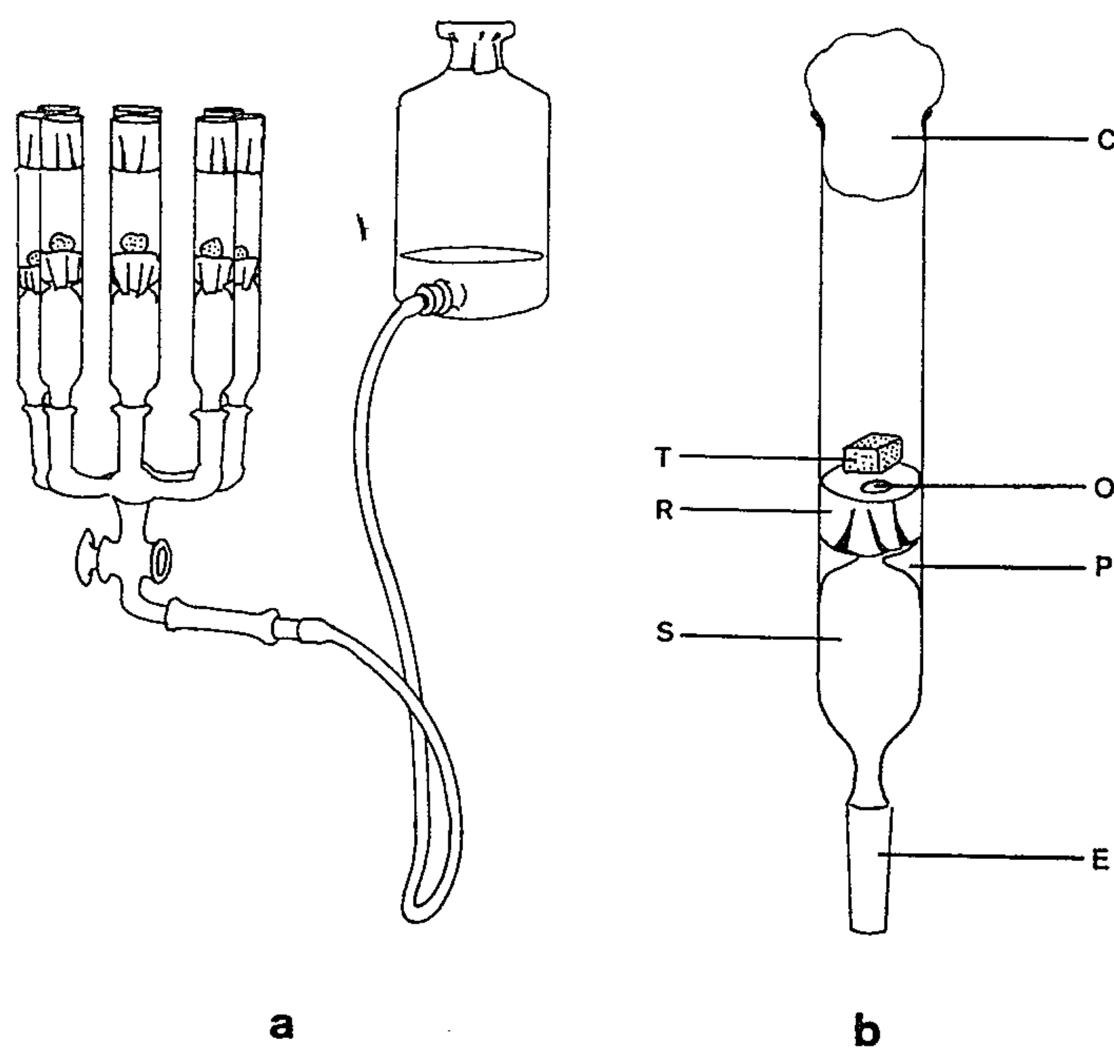


Fig. 1. — *a*, dispositif permettant le renouvellement ou le transvasement périodique du milieu nutritif; *b*, détail d'un des tubes (R, feuille de papier filtre pliée percée d'un orifice O; T, explantat; P, pointes de verre; S, solution nutritive; E, extrémité rodée du tube; C, tampon de coton).

liquide fixe, liquide renouvelé chaque semaine, liquide transvasé également chaque semaine (tableau IV et *fig.* 2).

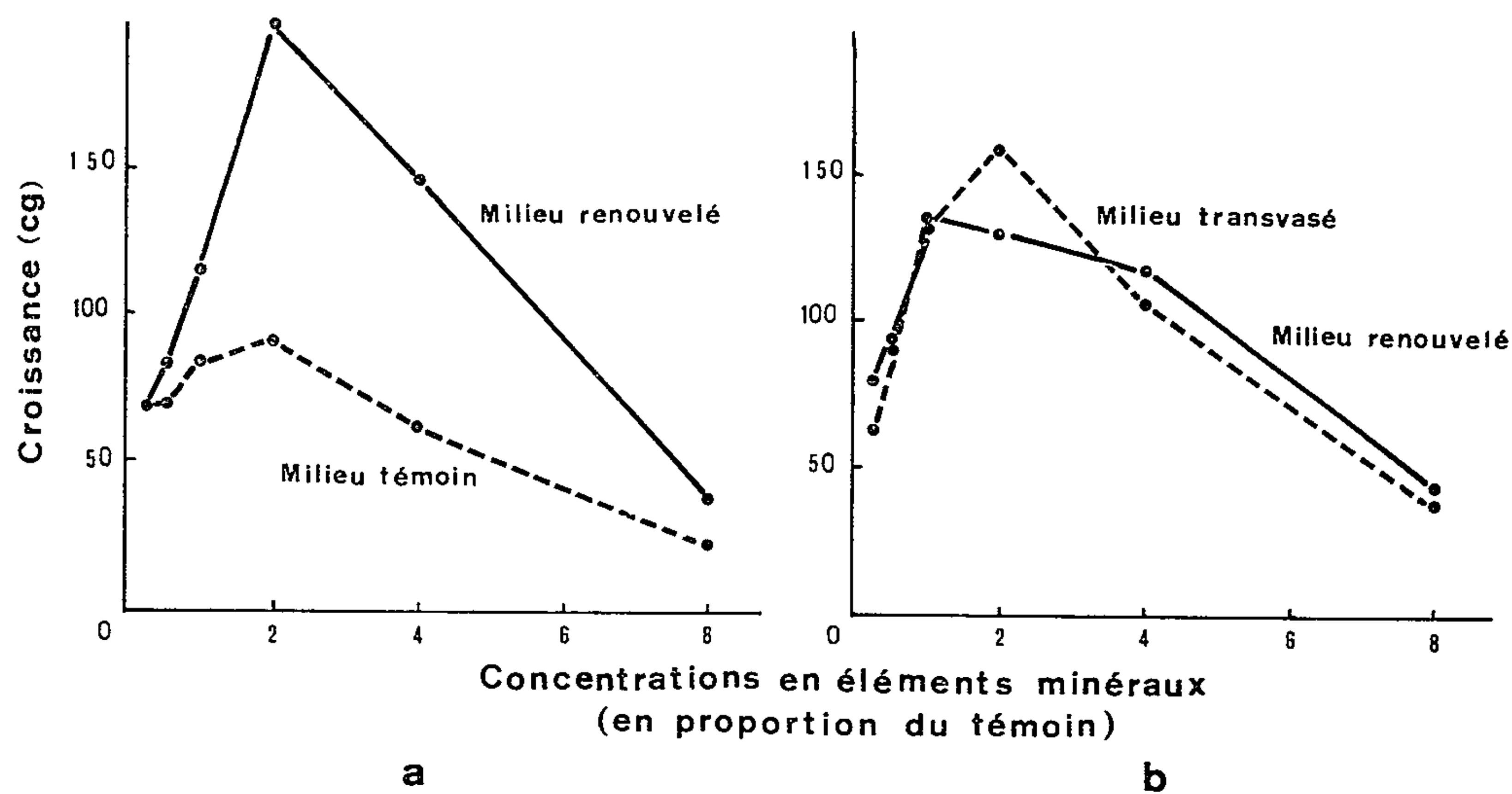


Fig. 2. — Croissance de tissus de Carotte sur milieux liquides :
a, fixe ou intégralement renouvelé; *b*, renouvelé intégralement ou périodiquement transvasé.

TABLEAU IV.

Croissance des tissus de Carotte placés sur des milieux de composition minérale croissante et soumis ou non à des renouvellements et à des transvasements.
(Résultats en centigrammes, moyenne sur 12 cultures.)

	Composition minérale du milieu.					
	M = 0,25.	M = 0,5.	M = 1.	M = 2.	M = 4.	M = 8.
1re *expérience :*						
Témoin liquide	69	70	84	91	62	22
Milieu renouvelé	69	84	116	200	147	38
2e *expérience :*						
Milieu transvasé	80	94	132	159	106	38
Milieu renouvelé	62	89	136	130	118	45

Les courbes représentatives conservent la même allure générale, mais celle des milieux renouvelés est nettement au-dessus de celle du témoin. Celles de la deuxième expérience ne présentent pas entre elles de différences notables.

Au contraire, des comparaisons portant sur des cultures fixes et agitées par des procédés ne renouvellant pas l'atmosphère ambiante [Roller-tube (5)], n'ont amené aucune augmentation de croissance.

Tous ces faits concourent à suggérer l'existence, dans les cultures sur milieu liquide fixe, d'un facteur limitant dont la cause réside dans l'altération de l'atmosphère du tube. Jusqu'ici le risque d'asphyxie avait été seulement signalé dans les rares tentatives de culture au sein (et non à la surface) d'un liquide [(6), (7), (8)]. Sur le plan pratique, il est intéressant que ce facteur puisse être aisément levé (sans des insufflations qui comporteraient de grands risques d'infection) par un simple mouvement de va-et-vient du liquide nutritif, pratiqué périodiquement. Bien que l'encombrement de l'appareil, sous sa forme actuelle, en limite l'emploi, un tel renouvellement se recommande dans tous les cas où l'on désire ne pas être gêné par une limitation de la croissance.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) R. J. GAUTHERET, *La culture des tissus végétaux*, Masson, Paris, 1959.
(2) R. HELLER, *Ann. Sc. Nat. Biol. Vég.*, 14, 1953, p. 1-223.
(3) I. SOSSOUNTZOV, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1001-1007.
(4) R. HELLER, *Rev. Gén. Bot.*, 63, 1956, p. 105-125.
(5) S. M. CAPLIN et F. C. STEWARD, *Nature*, 163, 1949, p. 920-924.
(6) G. MELCHERS et U. ENGELMAN, *Naturwissensch.*, 20, 1955, p. 564-565.
(7) J. G. TORREY et Y. SHIGEMURA, *Amer. J. Bot.*, 44, 1957, p. 334-344.
(8) L. G. NICKELL, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 42, 1956, p. 848-850.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Nutrition minérale, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Perturbation de l'inhibition corrélative des bourgeons dans le genre* Vitis *sous l'action d'une carence en fer.* Note (*) de M. **Roger Pouget**, présentée par M. Roger Gautheret.

Chez les plantes carencées en fer le développement des bourgeons de différents ordres se produit d'une manière anarchique, indépendamment de la dominance apicale. L'atténuation de l'inhibition corrélative, qui est à l'origine de ce phénomène, paraît liée à l'absence de chlorophylle dans les feuilles. Ces observations sont interprétées en fonction des théories actuelles sur l'inhibition.

L'inhibition corrélative des bourgeons a suscité de nombreux travaux, notamment ceux de Thimann ([9]), Snow ([8]), Champagnat [([1]), ([2])], Libbert [([6]), ([7])], Guttenberg et Muller ([4]), qui portent sur diverses espèces, et ceux de Huglin ([5]) qui concernent directement la Vigne. Si les auteurs s'accordent sur la description de ce phénomène physiologique, les interprétations qu'ils en donnent sont parfois divergentes. C'est ainsi que deux théories au moins s'affrontent. Pour Thimann ([9]), l'inhibition des bourgeons résulte d'une concentration trop élevée en auxine; la kinétine, en supprimant la dominance apicale, rend possible le développement des bourgeons inhibés par l'auxine [Wickson et Thimann ([10])]. Pour Libbert [([6]), ([7])], qui a repris et complété l'hypothèse de Snow ([8]), l'inhibition corrélative est produite par un inhibiteur formé dans les feuilles vertes à partir de l'auxine et d'un précurseur d'inhibiteur.

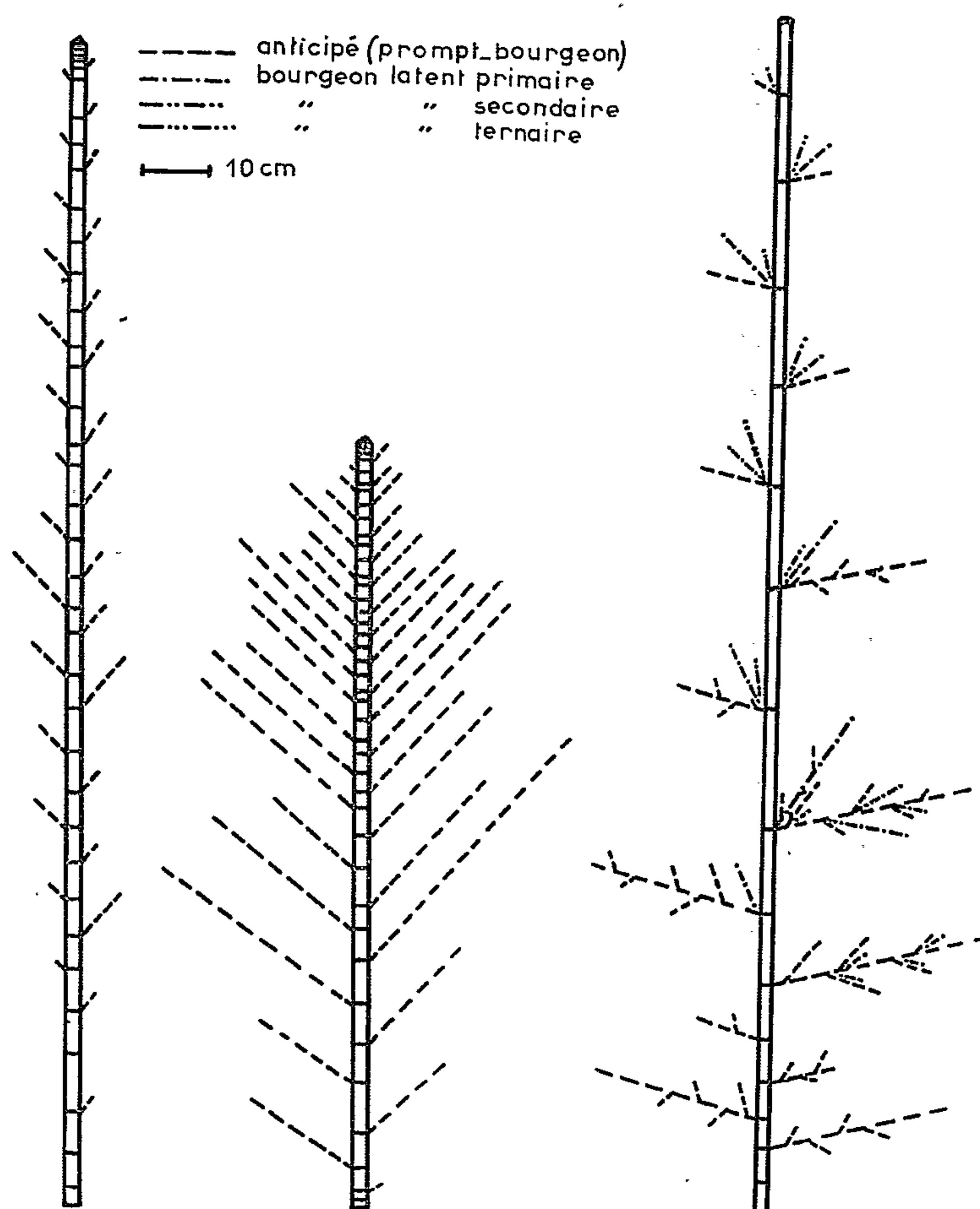
Des observations que nous avons pu faire sur des plantes de Vigne atteintes de chlorose ferrique ou carencées artificiellement en fer nous ont permis de mettre en évidence une perturbation de l'inhibition corrélative des bourgeons. Nous nous proposons de décrire ces phénomènes physiologiques qui, à notre connaissance, n'ont jamais fait l'objet d'une étude approfondie.

1. *Observations.* — La carence en fer, ou chlorose ferrique, provoque chez la Vigne des symptômes foliaires analogues à ceux qui sont observés chez les autres espèces : jaunissements internervaires du limbe pouvant atteindre la nécrose dans les cas graves. Au cours des années favorables au développement de la chlorose, les plantes sensibles peuvent perdre prématurément une partie de leurs feuilles ainsi nécrosées et présenter ensuite une nouvelle végétation qui, à son tour, peut être détruite et remplacée une nouvelle fois. Il en résulte un affaiblissement progressif de la plante, qui présente, au bout de quelques années, un aspect rabougri désigné habituellement sous le nom de « stade cottis ».

Nos observations portent, d'une part sur des plantes cultivées au vignoble, et d'autre part sur des plantes cultivées en solution nutritive sans fer sur un milieu inerte (quartz).

a. Dans le vignoble, les plantes observées étaient très fortement atteintes par la chlorose. La teneur du sol en calcaire actif ([3]) atteint 20 % et seuls résistent dans de telles conditions les cépages de *Vitis vinifera* greffés sur les porte-greffes les moins sensibles à la chlorose.

Les plantes très atteintes présentent des feuilles presque entièrement jaunes et nécrosées sur une plus ou moins grande partie du limbe. Seules les nervures principales restent légèrement vertes pendant quelques semaines avant de se nécroser à leur tour. Les sarments sont courts (30 à 50 % de réduction) et portent généralement le même nombre de mérithalles que les sarments normaux. Dans tous les cas le bourgeon terminal est présent et assure la croissance en longueur du sarment. On note la présence, au niveau de tous les nœuds, d'anticipés (ou prompt-bourgeons), parfois très longs (jusqu'à 35 cm), qui donnent au sarment l'aspect d'une feuille de Palmier (*fig.* 1). Ces anticipés sont composés d'un grand nombre de mérithalles (de 3 à 20) et portent souvent des anti-



Observations faites au mois de juillet. *A gauche,* sarment d'une plante normale (*V. vinifera* var. Sauvignon). *Au centre,* sarment d'une plante atteinte de chlorose ferrique (*V. vinifera* var. Sauvignon). *A droite,* sarment d'une plante cultivée dans un milieu nutritif carencé en fer (*V. riparia* var. « Gloire de Montpellier »).

cipés secondaires plus courts au niveau de certains bourgeons. Le sarment normal non chlorosé est plus long et présente des anticipés très courts (1 à 10 cm) à faible nombre de mérithalles (1 à 4). On constate donc que, chez les sarments chlorotiques, le bourgeon terminal n'inhibe pas la croissance en longueur des prompts-bourgeons comme il le fait chez les sarments normaux ([5]).

b. Les plantes cultivées en solution nutritive sans fer sur du quartz (*Vitis riparia* var. « Gloire de Montpellier » et « Vialla », hybride naturel issu de *Vitis Labrusca*) sont très sensibles à la chlorose ferrique. Quelques semaines après le débourrement, les feuilles deviennent jaunes en l'absence de chlorophylle et se nécrosent. Simultanément, les anticipés apparaissent à l'aisselle des feuilles et se développent rapidement (*fig.* 1). A leur tour, leurs feuilles jaunissent et de nouveaux anticipés se forment sur les premiers. Très souvent les bourgeons latents portés par les anticipés entrent également en végétation. Les bourgeons terminaux des sarments et des anticipés n'empêchent nullement le développement des bourgeons latents. Ils se nécrosent toutefois au bout d'un certain temps mais, même en leur présence, il se produit, à tous les niveaux, une abondante prolifération d'anticipés et de bourgeons latents. On observe même le développement, à l'aisselle des feuilles du sarment principal, du bourgeon latent primaire, du bourgeon secondaire et parfois même du bourgeon ternaire. Des anticipés se forment également sur les pousses issues de ces bourgeons. Il en résulte un aspect curieux et insolite de la plante.

2. *Interprétation des résultats.* — Ces phénomènes correspondent à une perturbation de l'inhibition corrélative des bourgeons. En effet, dans le cas des plantes chlorotiques, les bourgeons de différents ordres échappent à l'inhibition du bourgeon terminal et des feuilles. Le développement anarchique des prompts-bourgeons et des bourgeons latents, qui se produit indépendamment de la dominance apicale, résulte donc du dérèglement du mécanisme de l'inhibition corrélative. La cause de ce dérèglement paraît être le manque de fer qui entraîne, dans les feuilles, une diminution ou une suppression totale de la synthèse des pigments chlorophylliens. Il semble donc que les feuilles ne sont aptes à exercer une inhibition de corrélation sur les bourgeons que si elles renferment une teneur suffisante en chlorophylle.

Ces résultats, qui mettent en évidence le rôle essentiel de la feuille et des pigments chlorophylliens dans le mécanisme de l'inhibition corrélative, confirment la théorie de Libbert basée sur la production d'un inhibiteur par les feuilles vertes. Ils semblent s'accorder plus difficilement avec la théorie de Thimann et Wickson car il faudrait alors admettre que la synthèse de l'auxine responsable de l'inhibition est freinée quand la teneur en chlorophylle diminue. Or ce dernier point reste encore à démontrer.

L'étude de l'action de la carence en fer sur l'inhibition corrélative des bourgeons demande à être poursuivie en vue d'élucider son mécanisme exact.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) P. CHAMPAGNAT, *Rev. gén. Bot.*, 62, 1955, p. 525.
(2) P. CHAMPAGNAT, *Rev. Cytol. Biol. vég.*, 15, 1954, p. 1.
(3) G. DROUINEAU, *Ann. Agron.*, 1942, p. 441.
(4) H. GUTTENBERG et H. MULLER, *Planta* (Berlin), 49, 1957, p. 271.
(5) P. HUGLIN, *Thèse*, Strasbourg, 1958.
(6) E. LIBBERT, *Flora*, 142, 1955, p. 619.
(7) E. LIBBERT, *Bull. Soc. franç. Physiol. végét.*, 7, 1961, p. 55.
(8) R. SNOW, *New Phytolog.*, 36, 1937, p. 283.
(9) K. V. THIMANN, *Amer. J. Bot.*, 24, 1937, p. 407.
(10) M. WICKSON et K. V. THIMANN, *Physiol. Plantarum*, 11, 1958, p. 62.

(*Station de Recherches de Viticulture, I. N. R. A.,*
Pont-de-la-Maye, Gironde.)

CYTOLOGIE. — *Origine et caractères des spermatozoïdes apyrènes de* Harpa minor *Lmk.* (*Mollusque Gastéropode Prosobranche*). Note (*) de Mme LILIANE RENAULT, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans le testicule de *Harpa minor* se forment, à côté d'éléments typiques, des spermatozoïdes atypiques apyrènes où le noyau a subi une chromatolyse, soit après une mitose de maturation, soit plus fréquemment sans mitose. Ces spermatozoïdes sont caractérisés par une vacuole de grande taille, des granulations cytoplasmiques de nature complexe et un bâtonnet intracellulaire, reliquat d'appareil cinétique.

Dans une Note précédente (1) nous avons établi l'existence d'une double spermatogenèse chez divers Mollusques exotiques récoltés à Tuléar (République Malgache).

De ce point de vue, *Harpa minor* est, de toutes les formes mentionnées, celle qui présente le plus de particularités et l'évolution de la lignée atypique s'y achève avec la production de spermatozoïdes presque toujours apyrènes, d'un type bien caractérisé, non encore signalé à notre connaissance.

Le testicule de la Harpe occupe, du côté columellaire, une portion importante de la masse viscérale et, à maturité, il consiste en tubules nombreux, accolés les uns aux autres. De ces tubules, les éléments germinaux parvenus à maturité sont évacués dans une vésicule séminale fort développée, à parois épaisses, très riches en fibres musculaires et tapissées vers l'intérieur par un épithélium assez bas. C'est dans cette vésicule séminale que, mélangés aux éléments typiques, les spermatozoïdes apyrènes subissent d'ultimes modifications cytochimiques.

Les modalités de l'évolution de la lignée atypique, la structure et l'abondance des éléments qui en résultent, ont fait l'objet de nos observations d'après des coupes et des frottis.

A. ANOMALIES DE LA SPERMATOGENÈSE. — Le caractère anormal de la spermatogenèse se traduit avant tout par des phénomènes de chromatolyse plus ou moins accentués qui ont pour résultat, soit la dégénérescence précoce, mais complète, soit la différenciation, selon trois variantes, de spermatozoïdes d'un type vermiforme unique anucléé ou, exceptionnellement, nucléé.

1. *Chromatolyse sans divisions de maturation.* — Des cellules de 5 μ de diamètre, à cytoplasme réduit et que nous interprétons comme des spermatogonies, subissent un fort accroissement du volume de leur cytoplasme. Elles prennent alors une forme ovoïde et mesurent 12 μ de long sur 8 de large, tandis que le diamètre de leur noyau, initialement de 4 μ atteint

au plus 5 μ. Dans celui-ci la chromatine d'abord dense et très colorable forme peu à peu un réseau assez lâche et la membrane nucléaire disparaît. La chromatine se résout alors en granulations qui restent groupées sur l'emplacement du noyau, puis se dispersent et diminuent progressivement de nombre. Quand toute trace de chromatine a disparu le spermatoblaste, à cytoplasme homogène, est en général devenu piriforme.

2. *Chromatolyse après une mitose inachevée.* — Les spermatoblastes en cours d'accroissement peuvent subir une mitose qui toutefois demeure incomplète. Les deux cellules filles se séparent, mais la télophase ne s'achève pas et tandis que les chromosomes se groupent, la membrane nucléaire ne se forme pas et la chromatolyse commence. Il peut arriver que les noyaux se reconstituent, mais dans ce cas il n'y a point de cytocinèse. La répétition de ce phénomène entraîne la formation de cellules multinucléées dont nous n'avons pu suivre la destinée.

3. *Absence de chromatolyse.* — Les frottis et les coupes révèlent l'existence de très rares éléments atypiques parvenus à maturité où le noyau a persisté. Dans de telles cellules la coloration de Feulgen indique l'existence d'un noyau intact ou plus ou moins pycnotique.

B. Spermiogenèse atypique. — Les spermatoblastes apyrènes qui dérivent des spermatogonies selon les modalités envisagées ci-dessus subissent une différenciation qui porte à la fois sur les organites cellulaires et sur les propriétés histochimiques du cytoplasme. Plus ou moins piriformes, ces spermatoblastes tendent à effiler leur partie amincie en un prolongement qui contient les racines étroitement accolées d'un bouquet de deux à six flagelles qui, divergeant quelque peu, traversent la cellule dans toute sa longueur et se prolongent même à l'extérieur. Puis ces racines flagellaires s'enfoncent dans la cellule en conservant leur cohésion et dans le spermatozoïde achevé, elles prennent l'aspect d'un bâtonnet très colorable par le bleu de toluidine dans la coloration selon Mann-Dominici et par l'hématoxyline ferrique. Ce bâtonnet reste en rapport avec les flagelles qui deviennent flexueux, se dispersent et semblent finalement dégénérer.

Explications des Figures.

Fig. 1. — Divers stades de fragmentation de la chromatine (obj. × 40).

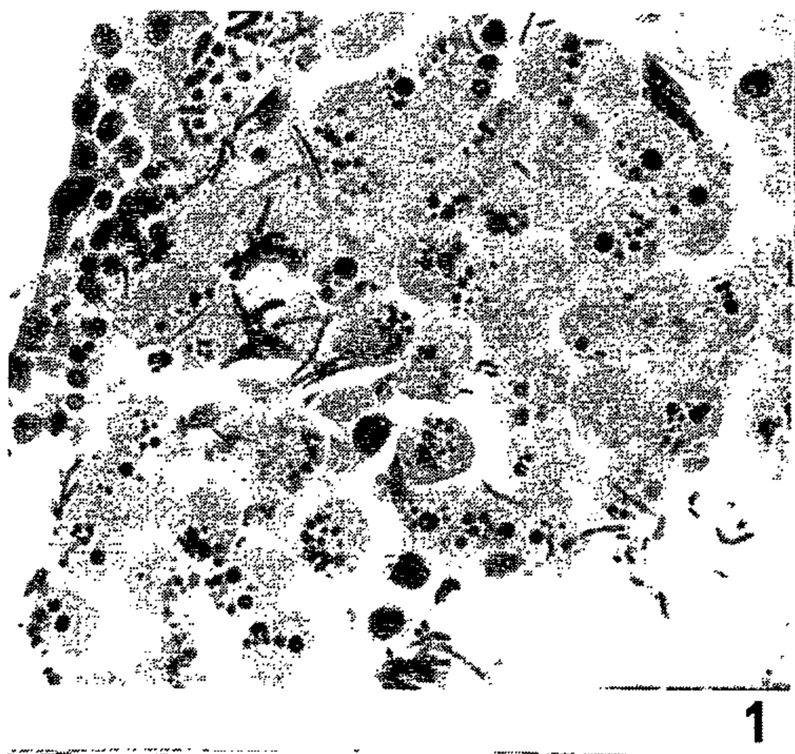
Fig. 2. — Spermatoblastes provenant d'une mitose aberrante (obj. × 100).

Fig. 3. — Stades de spermiogenèse atypique. Différents aspects des racines flagellaires et formation de la vacuole (obj. × 100).

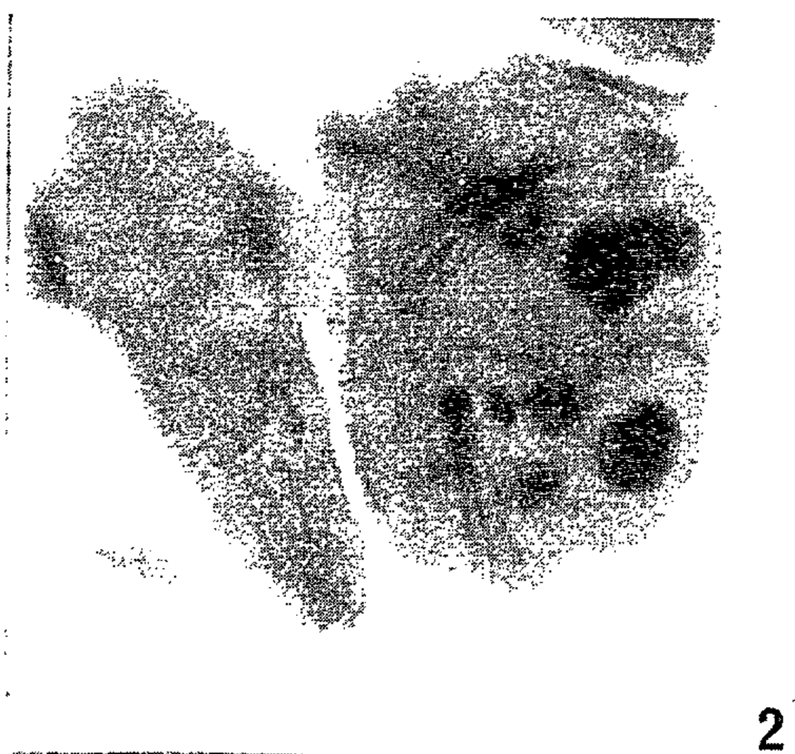
Fig. 4. — Striation superficielle spiralée (obj. × 100).

Fig. 5. — Spermatozoïdes atypiques au terme de leur évolution. Apparition des granulations cytoplasmiques dans la vésicule séminale (obj. × 100).

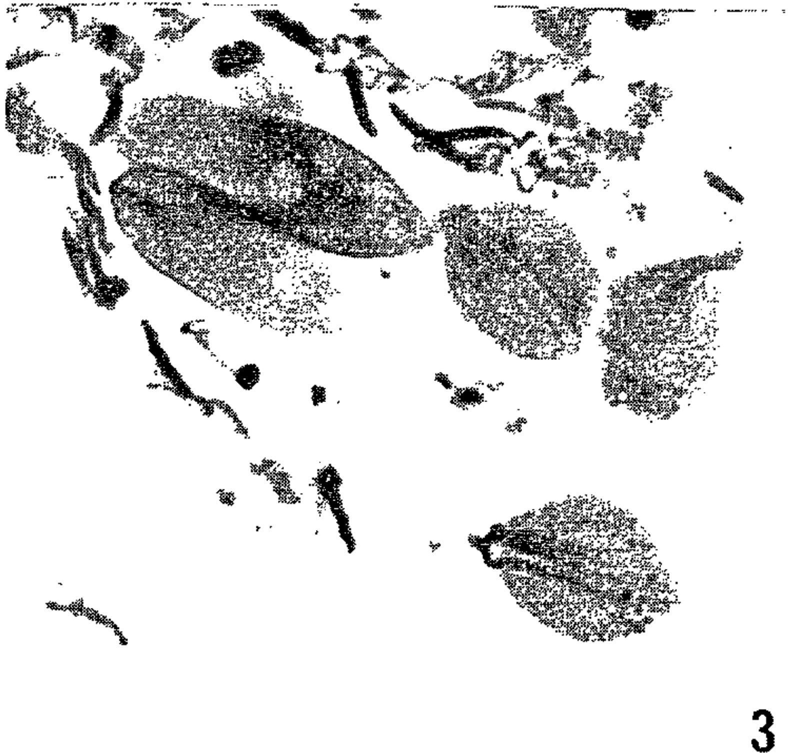
Fig. 6. — Atypique à noyau persistant et accolé à la vacuole; bâtonnet et racines flagellaires (obj. × 100).



1



2



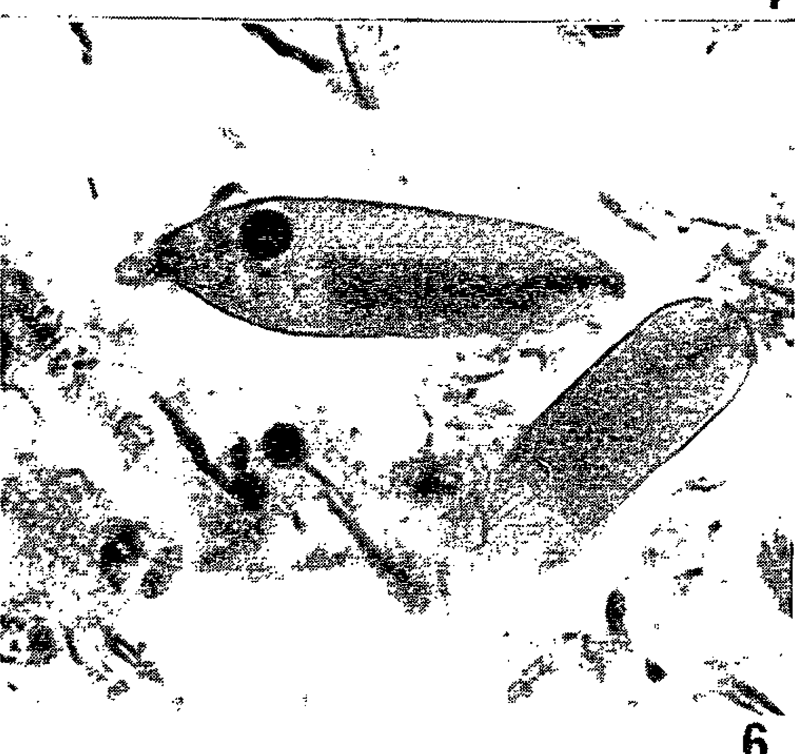
3



4



5



6

C. Le spermatozoïde achevé. — Cet élément, de section circulaire, d'abord tronqué, puis arrondi à son pôle postérieur, quelque peu acuminé au pôle antérieur où se distingue le « bâtonnet », est parcouru sur toute sa surface par des stries fines, nombreuses, qui, partant du point de convergence des racines ciliaires, atteignent le pôle opposé après avoir suivi un trajet légèrement spiralé. Nous pensons que ces stries doivent être d'origine centriolaire.

Une grande vacuole claire, formée selon toute apparence par la confluence de vacuoles plus petites, occupe le centre du spermatozoïde. Ses contours sont d'une grande netteté, et elle n'est pas colorable par les techniques histologiques courantes. Nous avons toutefois constaté une réaction positive au test de Bauer et par coloration à la gomme iodée. Les tests de digestion salivaire restent négatifs.

Lorsque les spermatozoïdes atypiques parviennent dans la vésicule séminale, leur cytoplasme se charge de granulations denses qui prennent une teinte violette métachromatique intense avec le bleu de toluidine et qui sont faiblement pyroninophiles.

Conclusion. — Des examens cytologiques effectués sur la gonade mâle de *Harpa minor*, il semble résulter que les éléments germinaux primordiaux ne sont pas tous aptes à fournir des spermatozoïdes normaux, car un grand nombre de cellules sexuelles mâles sont le siège de phénomènes dégénératifs qui se traduisent par une caryolyse accentuée ou par d'autres anomalies pouvant se produire à divers stades. Le stade auquel se produit la caryolyse, l'intensité de celle-ci ne paraissent pas affecter sensiblement la conformation ou la constitution du spermatozoïde atypique achevé.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) L. Renault, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4367.

(*Laboratoire de Biologie animale C. P. E. M. IV, Faculté des Sciences, 55, rue Buffon, Paris, 5e.*)

CYTOLOGIE. — *Sur le mécanisme de la formation des filaments primaires au cours de l'accroissement des myofibrilles chez* Calliphora erythrocephala *(Mg.) (Insecte Diptère)*. Note (*) de M. **Jacques Auber**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'étude au microscope électronique du développement des muscles du vol, particulièrement des muscles thoraciques longitudinaux dorsaux, de *Calliphora erythrocephala*, nous avait permis de décrire [(1), (2)], dans les ébauches des fibres musculaires, des tubules d'environ 200 Å de diamètre, orientés suivant l'axe de la fibre musculaire, et dont l'apparition précède celle des myofilaments. Aux stades ultérieurs, ces tubules, très nombreux, sont intimement mêlés aux premiers faisceaux de myofilaments (*fig.* 1 et 2), puis, lorsque les myofibrilles sont individualisées, ils entourent chacune d'elles, et semblent parfois s'accoler à la couche périphérique des myofilaments déjà formés (*fig.* 3 et 4). Ces aspects nous avaient conduit à l'hypothèse d'une participation de ces tubules à la myofibrillogenèse. Toute hypothèse sur le mode de formation des nouveaux filaments devant satisfaire aux exigences numériques d'un accroissement des myofibrilles, extrêmement rapide à certaines phases du développement, nous avons été amené à confronter les images de coupes transversales des fibres musculaires, correspondant aux divers stades de la formation des muscles du vol. Des observations portant notamment sur les nymphes entre le 5e jour de la nymphose (25°C) et l'éclosion, puis sur l'imago, nous ont montré que l'accroissement du calibre des myofibrilles est particulièrement rapide entre le 6e jour de la nymphose et les premiers jours qui suivent l'éclosion. L'évaluation du nombre des filaments primaires composant chaque myofibrille permet de suivre ce phénomène : on compte ainsi une

Explication des Figures.

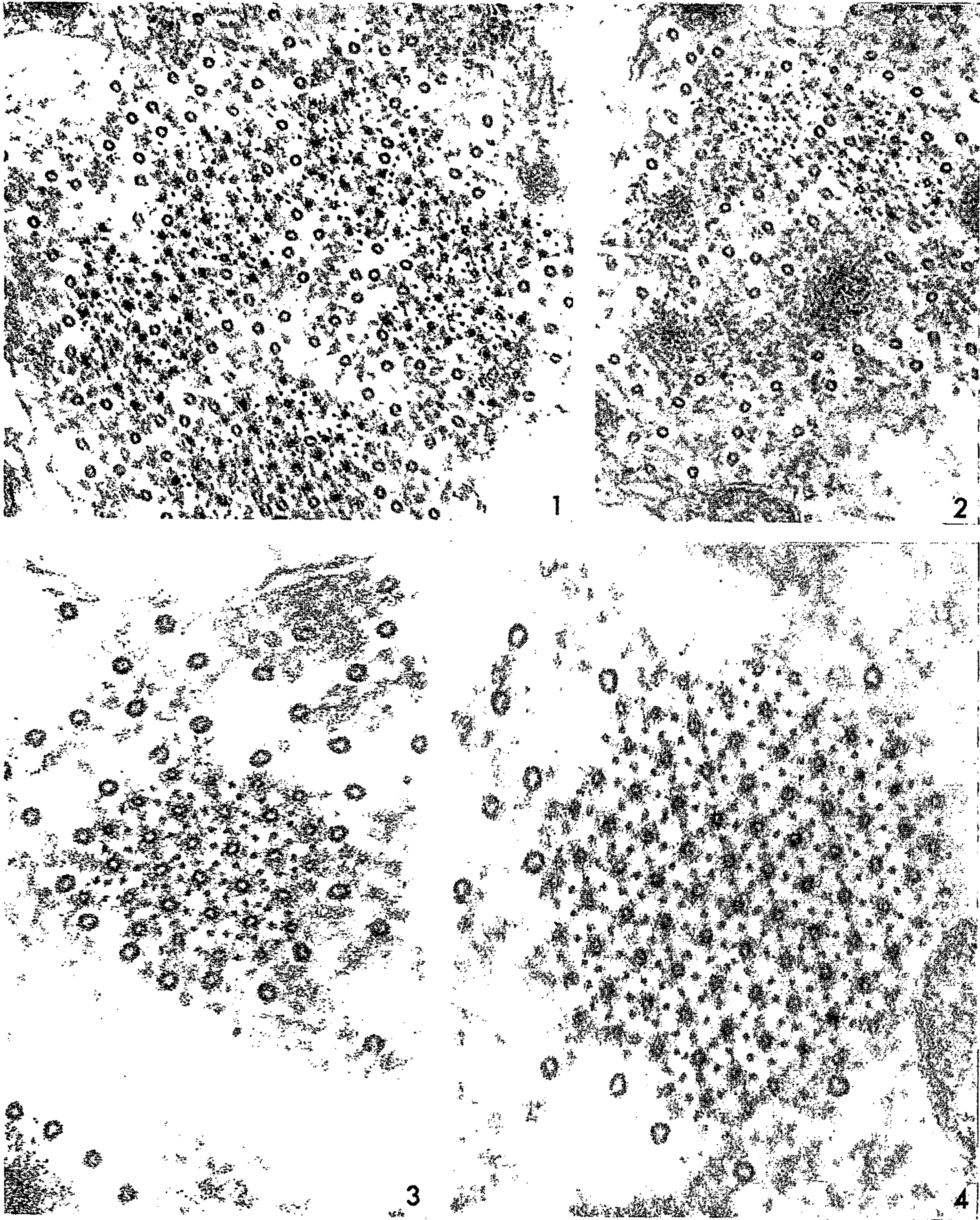
Muscles thoraciques longitudinaux dorsaux (coupes transversales) chez *Calliphora erythrocephala* (Mg.). Micrographies électroniques (*fig.* 1 à 4 et 8 à 15) : fixation par le glutaraldéhyde tamponné à pH 6 suivie d'une post-fixation par le tétroxyde d'osmium. Coloration par l'acide phosphotungstique. Photographies au microscope ordinaire (*fig.* 5, 6 et 7) : coloration par l'hématoxyline ferrique selon Heidenhain.

Fig. 1 et 2. — Tubules mêlés à des groupes de myofilaments; fig. 2, remarquer des zones Z, très denses. Nymphe de 70 h (G × 80 000).

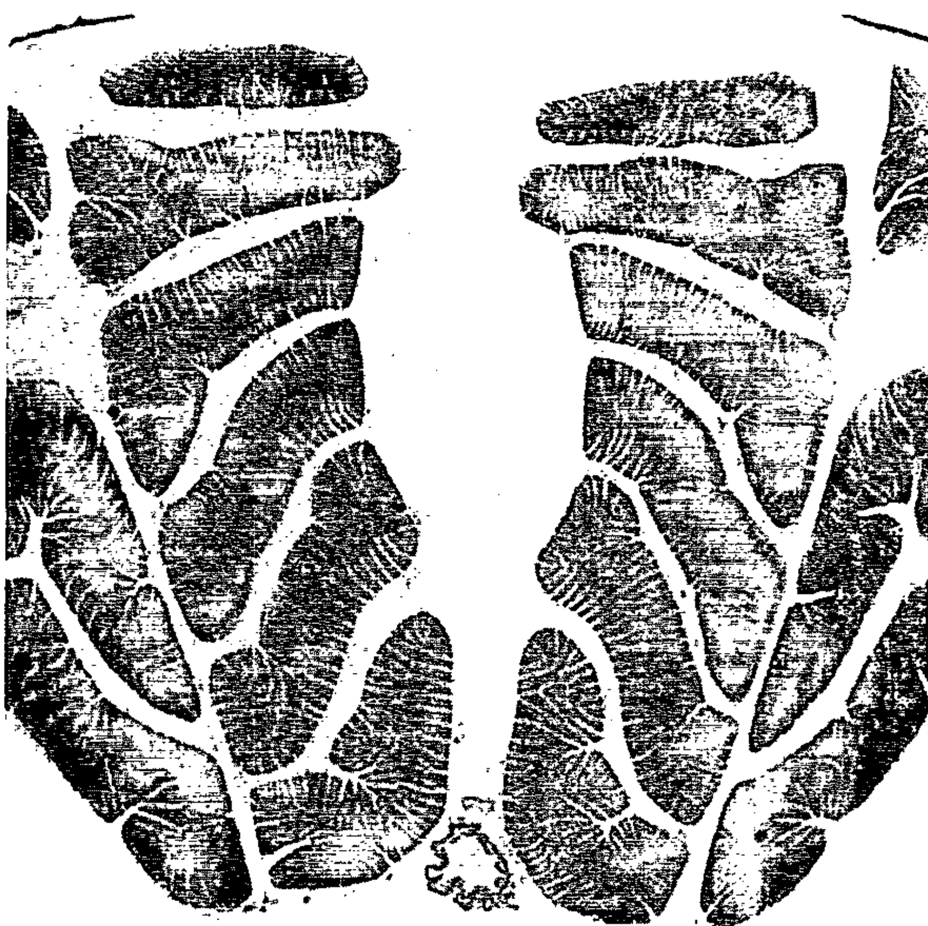
Fig. 3 et 4. — Myofibrilles entourées de tubules et présentant, à leur périphérie, des filaments primaires de petit calibre. Fig. 3, nymphe de 4 jours 21 h (G × 135 000); fig. 4, nymphe de 6 jours 17 h (G × 150 000).

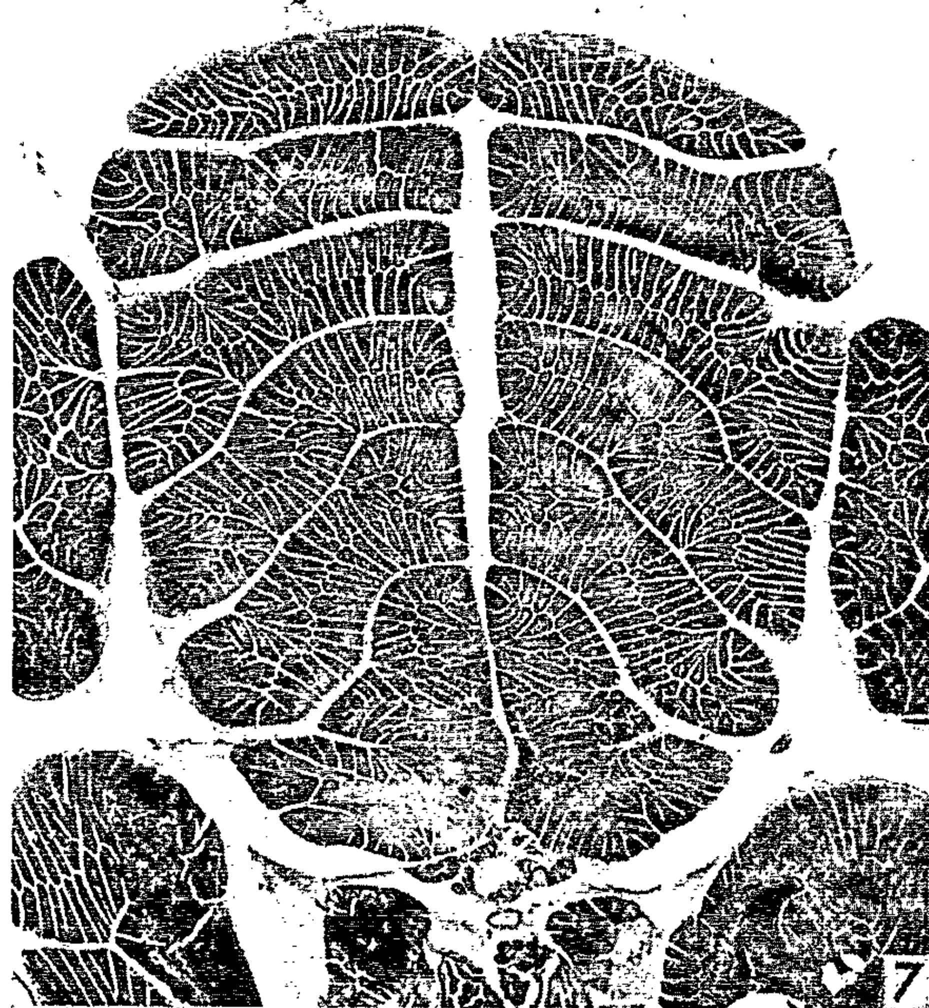
Fig. 5. — Nymphe de 9 jours (thorax) : on observe, en particulier, les deux séries de six fibres composant les muscles longitudinaux dorsaux (G × 43).

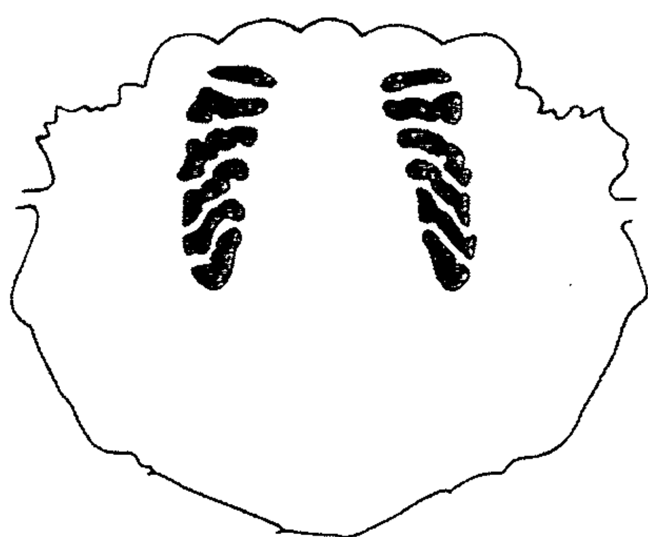
Fig. 6 et 7. — Muscles longitudinaux dorsaux (imago); fig. 6, 7 jours après l'éclosion; fig. 7, 27 jours après l'éclosion (G × 43).

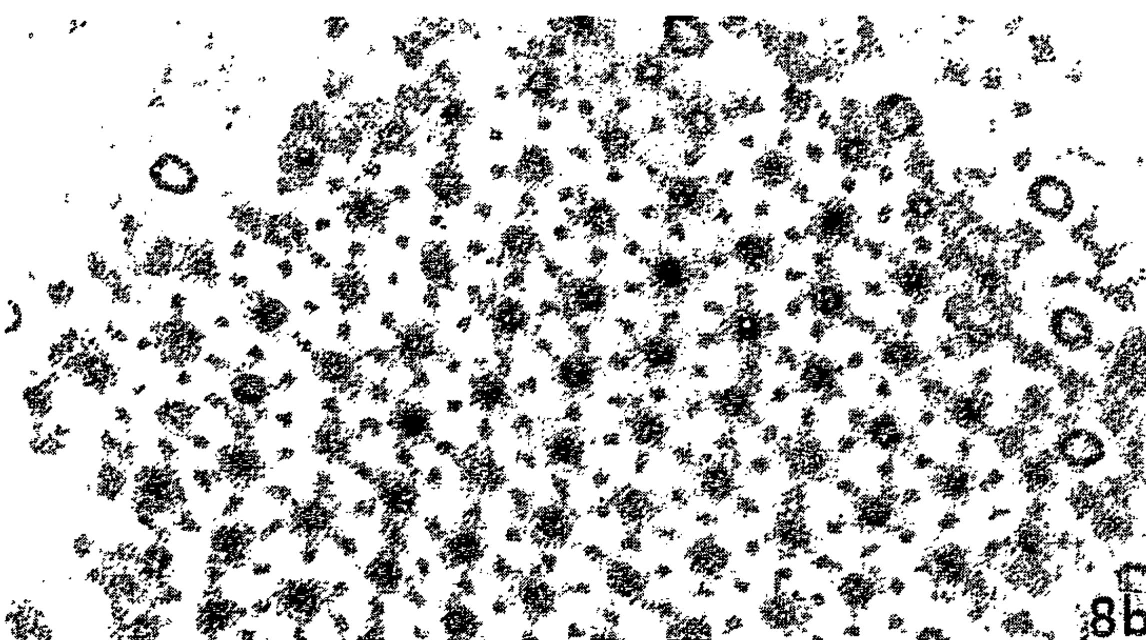

1
2
3
4

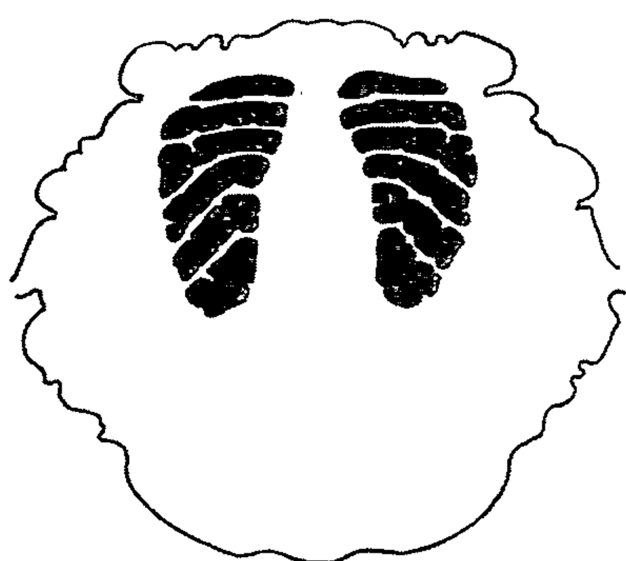

5

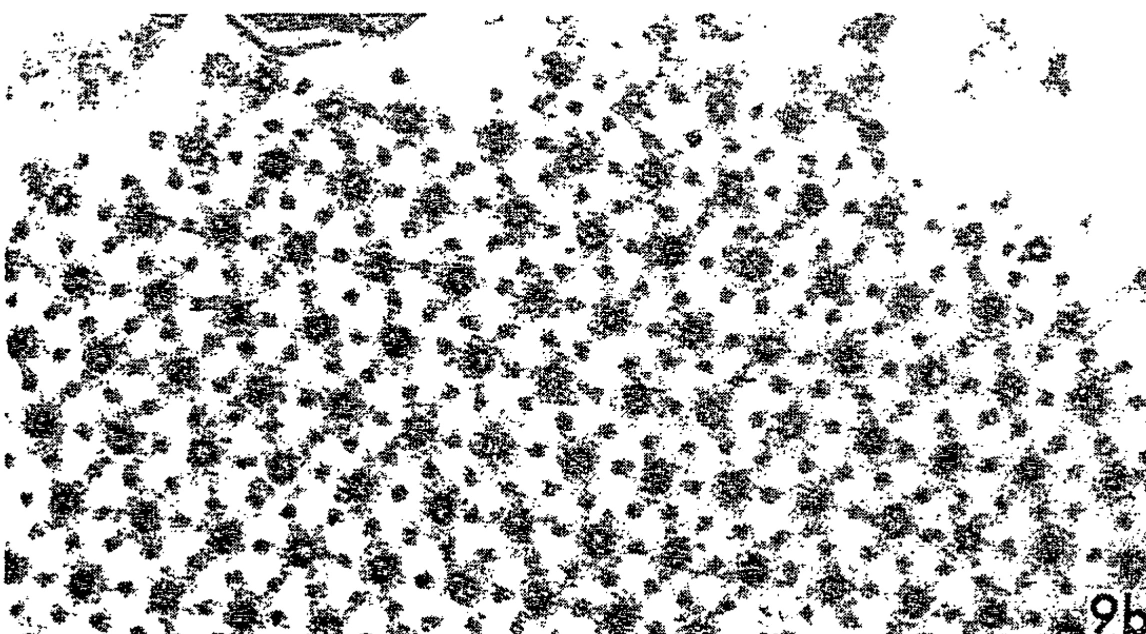

6

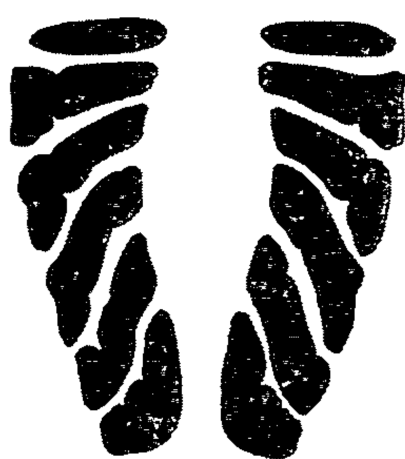

7

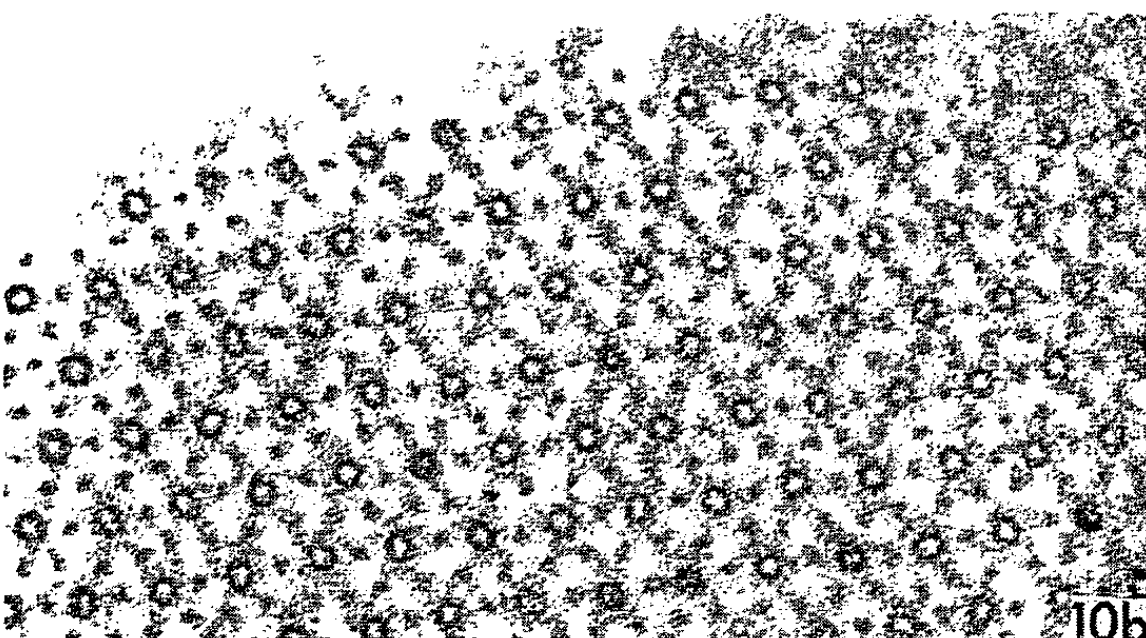

8a

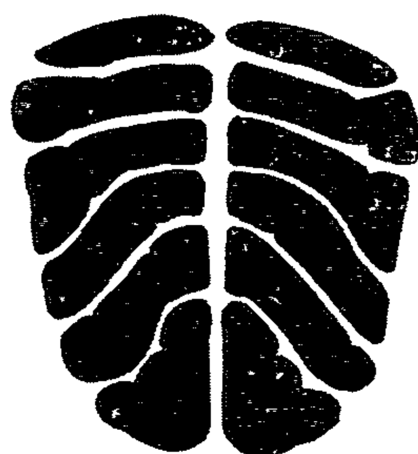

8b


9a


9b


10a


10b


11a

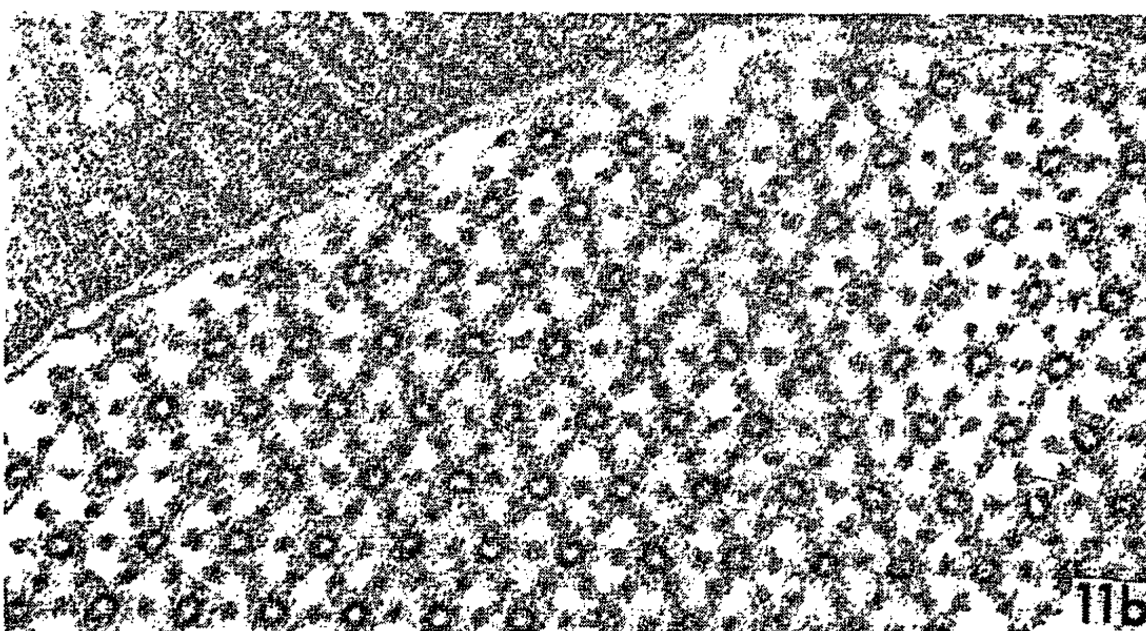
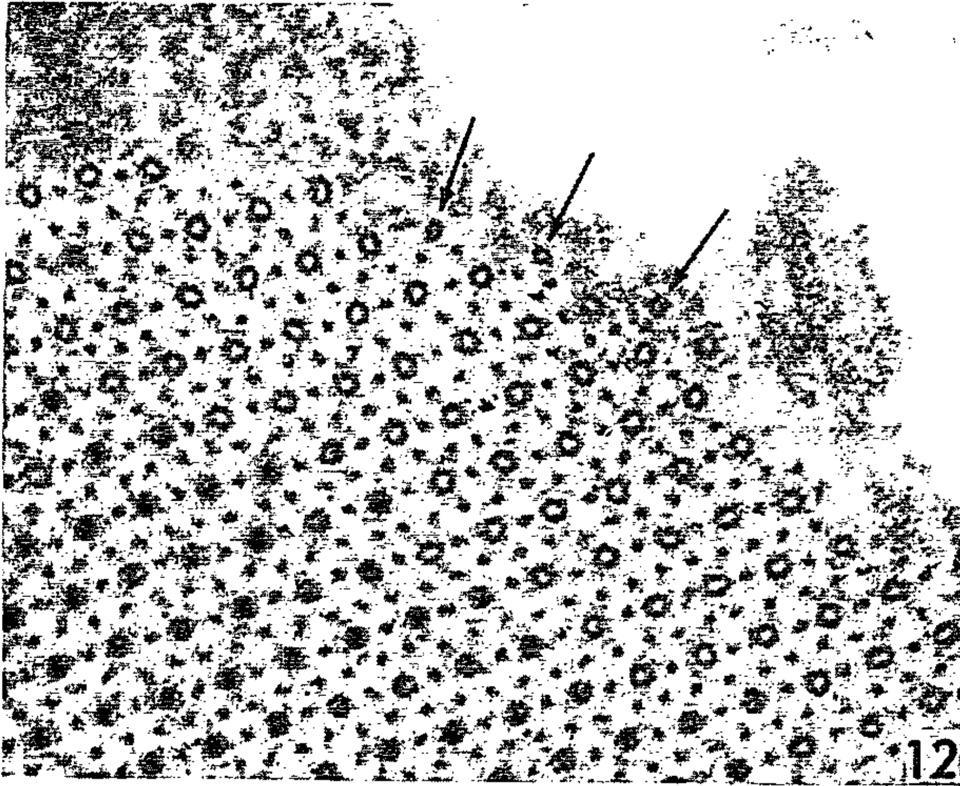
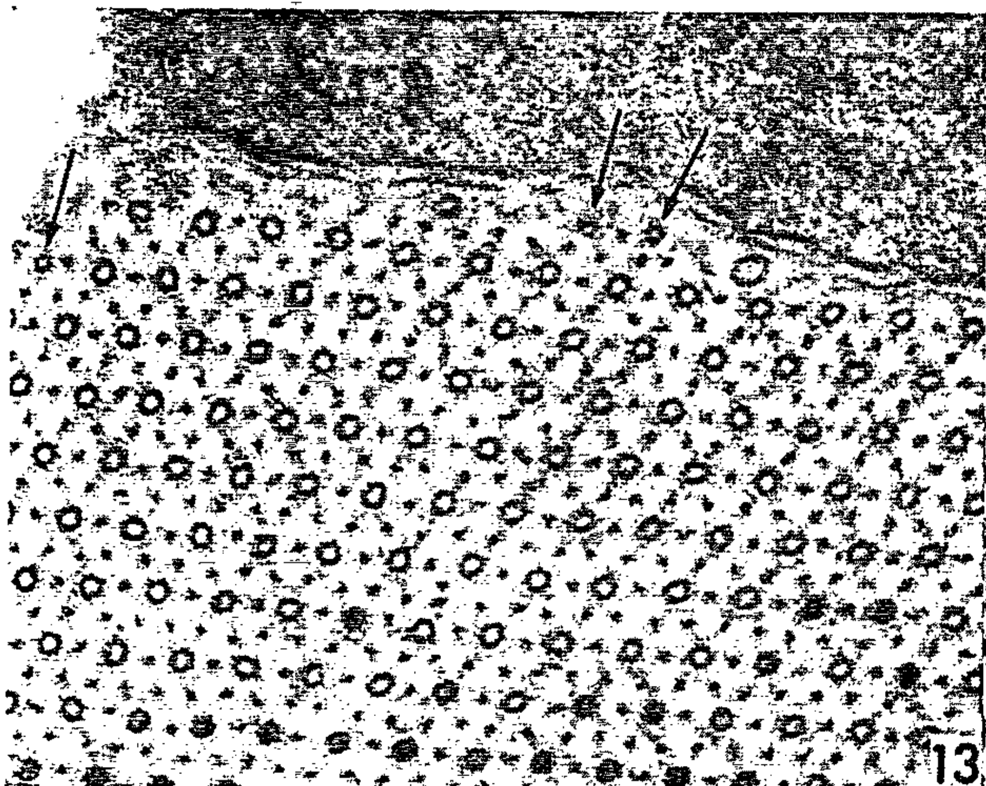
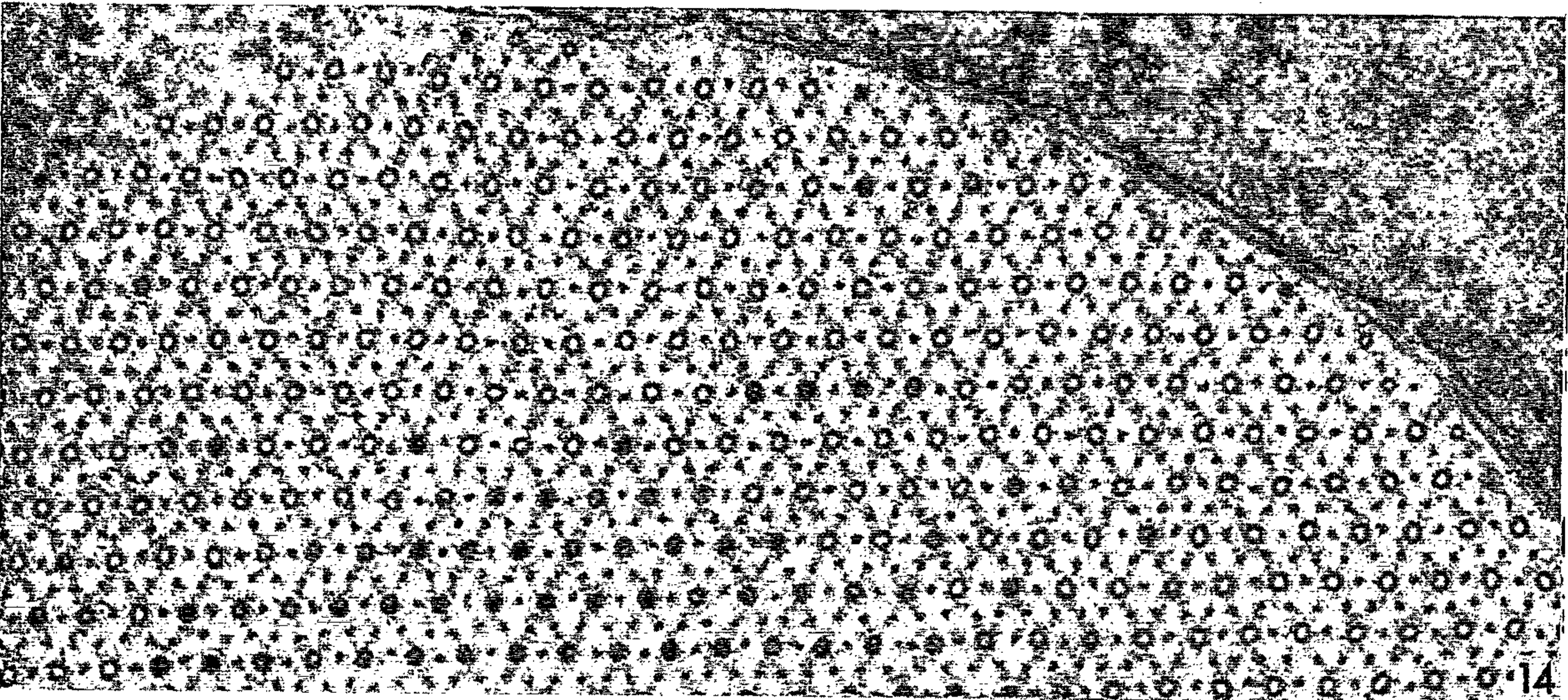

11b

Planche IV.







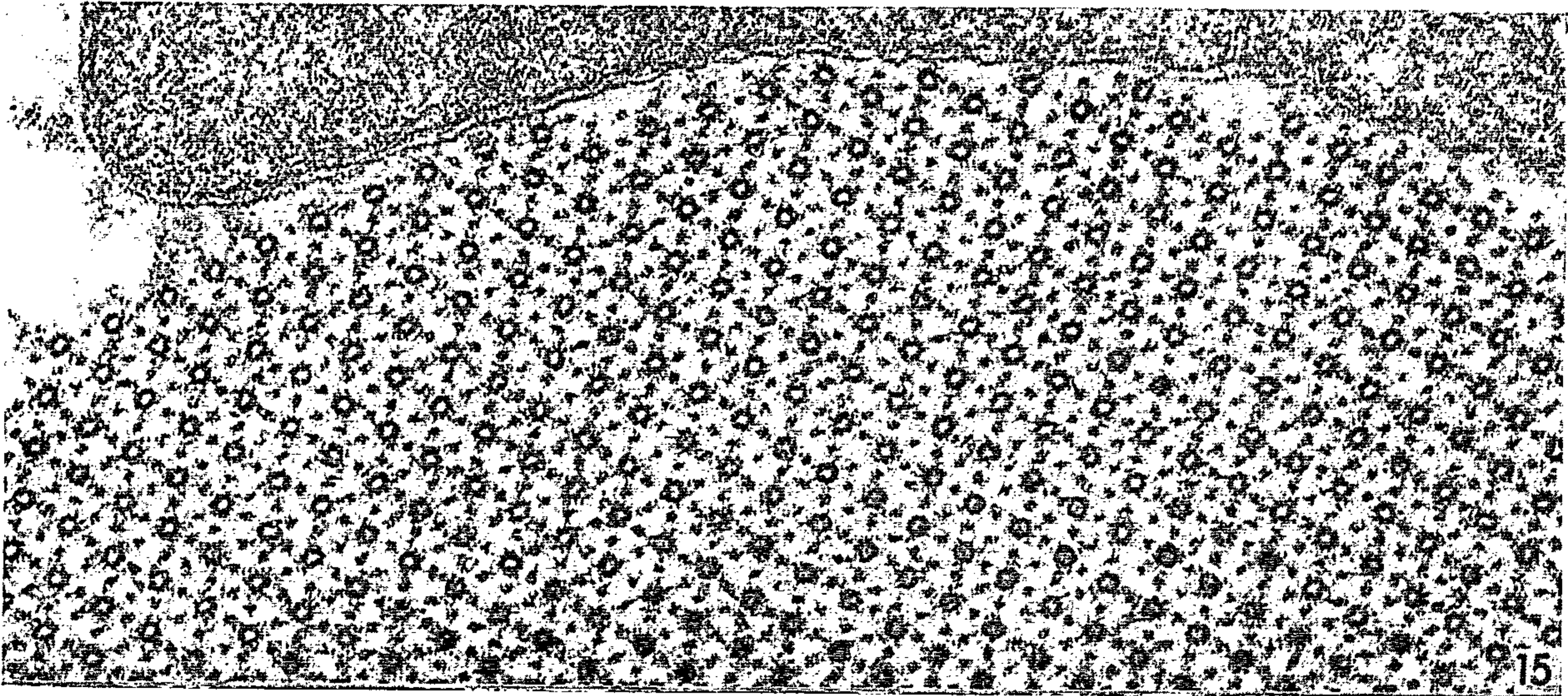


Fig. 8 *a* à 11 *a*. — Schémas des muscles thoraciques longitudinaux dorsaux (G × 20) montrant le degré de développement des fibres musculaires aux stades représentés sur les micrographies correspondantes.

Fig. 8 *b* à 10 *b*. — Myofibrilles présentant, à leur périphérie, des filaments primaires « immatures » de petit calibre. Fig. 8 *b*, nymphe de 6 jours 14 h; *fig.* 9 *b*, nymphe de 7 jours 21 h; fig. 10 *b*, imago 4 jours après l'éclosion (G × 160 000).

Fig. 11 *b*. — Myofibrille chez une imago âgée de 28 jours; on ne distingue plus de filaments primaires « immatures » (G × 160 000).

Fig. 12 à 15. — Myofibrilles d'imagos (les flèches indiquent des filaments primaires « immatures »). Fig. 12, âgée de 2 jours; fig. 13 et 14, âgée de 4 jours; fig. 15, âgée de 90 jours (G × 130 000).

vingtaine de filaments primaires au stade de 4 jours, de 120 à 180 vers 7 jours, de 800 à 1100 vers 10 jours, c'est-à-dire lors de l'éclosion, et 1500 à 2 000 chez une imago 5 jours après l'éclosion; l'accroissement semble alors se ralentir, les myofibrilles d'imagos plus âgées renfermant en moyenne 2 000 filaments primaires.

L'observation en microscopie ordinaire de coupes transversales du thorax de nymphes, puis d'imagos de plus en plus âgées montre, d'autre part, que, corrélativement à l'accroissement du diamètre des myofibrilles, les fibres musculaires s'épaississent et qu'elles ne parviennent à leur taille définitive qu'un certain temps après l'éclosion (*fig.* 5, 6, 7, 8*a*, 9*a*, 10*a* et 11*a*).

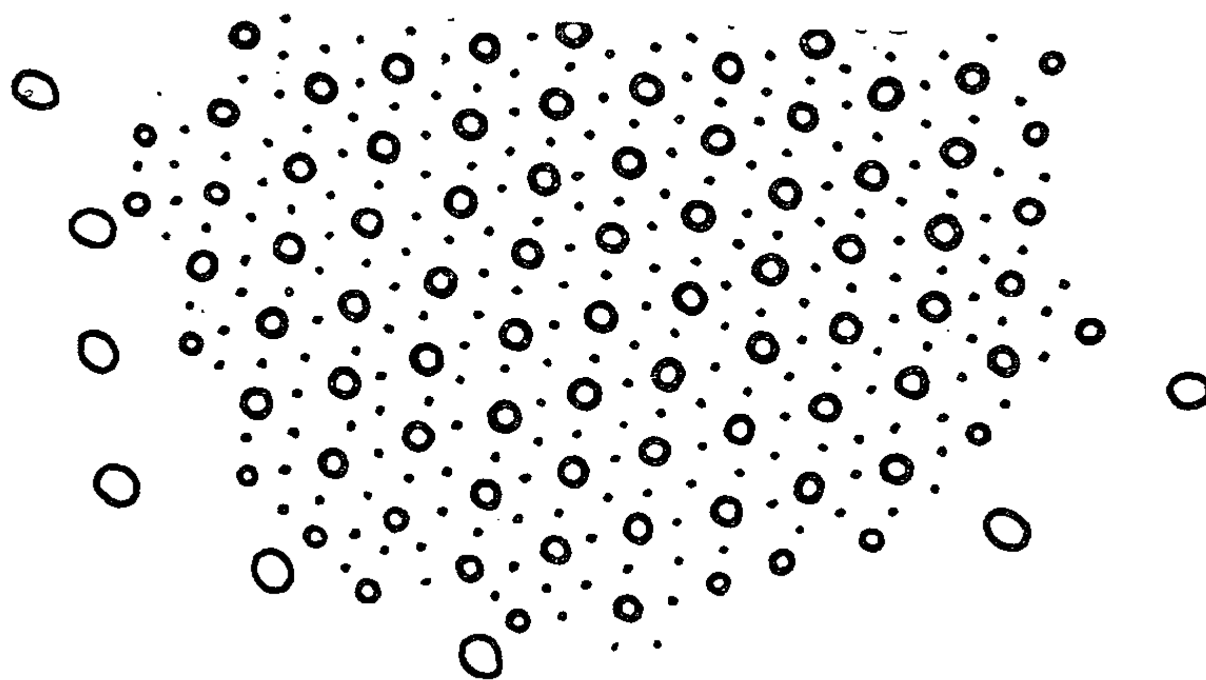


Figure montrant, à la périphérie d'une myofibrille, des filaments primaires de calibre plus petit que ceux de la partie axiale et, au voisinage, des sections de tubules (*voir* micrographie 8 *b*).

Pendant cette période d'élaboration très active de nouveaux myofilaments, et notamment à partir du 7e jour de la nymphose, il est à remarquer que les tubules accompagnant les myofibrilles deviennent au contraire rares, et disparaissent ensuite presque totalement. En revanche, l'examen de coupes transversales des fibres musculaires à différents stades de leur développement permet d'observer, à la périphérie des myofibrilles, pendant toute la période de leur accroissement, des filaments, comparables aux filaments primaires par leurs rapports avec les autres myofila-

ments et leur structure tubulaire, mais qui en diffèrent par leur calibre légèrement plus petit (*fig.* 3, 4, 8 *b*, 9 *b*, 10 *b* et figure dans le texte). Alors que les filaments primaires composant la partie interne de chaque myofibrille ont un diamètre sensiblement constant de 130 à 140 Å, le calibre des filaments périphériques s'échelonne entre 80 Å et celui des filaments primaires normaux. Tous les filaments primaires périphériques ne sont pas de ce type et ils avoisinent souvent des filaments primaires de diamètre normal, ce qui amène à écarter l'idée d'un artéfact de rétraction localisé à la surface des myofibrilles, phénomène qui n'est d'ailleurs jamais observé lorsque le développement est complètement terminé. On ne peut de même invoquer la proximité de la limite de la bande A, région où les filaments primaires se terminent en pointe et diminuent donc progressivement de calibre, des filaments primaires fins s'observant aussi au voisinage de la bande H. Avant la formation de myofibrilles individualisées, il semble exister également des myofilaments primaires de petit calibre. Enfin, jusque vers le 5e jour après l'éclosion, des filaments primaires de ce type sont assez régulièrement observables à la surface des myofibrilles (*fig.* 12, 13 et 14). Ils deviennent ensuite de plus en plus rares ; après 13 jours, ils sont exceptionnels et, après un mois, lorsque la croissance est totalement terminée, nous n'en avons jamais observé, tous les filaments primaires périphériques étant comparables à ceux de l'axe de la myofibrille (*fig.* 11 *b* et 15).

Il semble donc probable que ces filaments de faible calibre, qui apparaissent à la périphérie des myofibrilles, représentent des myofilaments primaires immatures dont le diamètre s'accroît jusqu'à atteindre celui d'un myofilament définitif.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) J. Auber, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4074.

(2) J. Auber, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 708.

(*Laboratoire de Cytologie, Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, Paris, 5e et Laboratoire de Microscopie électronique appliquée à la Biologie, C. N. R. S., 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Aspect ultrastructural des radiolésions précoces produites par une forte dose de rayons X sur le cœur embryonnaire en culture organotypique.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Kirrmann**, **Georges Le Douarin** et Mlle **Danielle Cuminge**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'examen au microscope électronique de cellules myocardiques de l'embryon de Poulet fixées une demi-heure après une irradiation de 30 kr *in vitro*, révèle certains types de lésions se situant principalement au niveau de la membrane nucléaire qui devient irrégulière et fragmentée. On observe par ailleurs des altérations de la membrane cellulaire, des mitochondries et de l'ergastoplasme ainsi qu'une raréfaction des ribosomes dans certaines plages de la cellule. Les myofibrilles ne sont pas modifiées.

Les altérations produites par les radiations ionisantes, ont été décrites par plusieurs auteurs à l'échelle ultrastructurale. Depuis les observations de Glauser ([1]), de Scherer ([2]) et de Braun ([3]) on admet que les radiolésions produites par les rayons X s'observent principalement au niveau des mitochondries. Des altérations du réticulum endoplasmique ont également été signalées [([3]) à ([6])]. En ce qui concerne la membrane nucléaire, Glauser ([1]) a indiqué qu'après une irradiation de 1000 r chez le Rat, les hépatocytes conservent un noyau normal pendant 3 jours, puis que des altérations de la membrane surviennent, lui donnant un aspect en collier de perles. Plus récemment, Follenius ([7]), chez *Lebistes reticulatus*, a décrit des troubles du processus de reconstitution de la membrane nucléaire après les divisions méiotiques des gonies.

Dans le cadre de nos recherches concernant les effets précoces des rayons X sur les organes embryonnaires [([8]), ([9]), ([10])], nous avons observé l'ultrastructure du myocarde de l'embryon de Poulet recevant en culture organotypique une forte dose de rayons X.

Matériel et méthode. — Le cœur de l'embryon de Poulet de 5 jours d'incubation est prélevé et explanté sur le milieu standard de Wolff et Haffen ([11]). Les explants sont irradiés, suivant notre technique habituelle, à la dose de 30 kr. Une demi-heure après l'irradiation les explants sont fixés au liquide de Palade, déshydratés et inclus dans l'epon. Des cœurs témoins sont cultivés pendant le même temps sans subir d'irradiation et sont également inclus. Les pièces sont coupées à l'aide d'un ultramicrotome Porter-Blum. Les coupes sont colorées par une solution d'acétate d'uranyle à 5 % et observées au microscope électronique Hitachi.

Résultats. — Le cœur de l'embryon de Poulet de 5 jours a atteint un stade assez avancé de l'organogenèse. L'examen de l'ultrastructure de la cellule myocardique chez un explant témoin permet d'observer la présence des éléments suivants (*fig.* 1) : à l'intérieur d'une membrane cellulaire bien constituée, le cytoplasme contient de nombreux ribosomes

libres, ainsi que des polyribosomes; des formations ergastoplasmiques sont présentes à différents niveaux sous la forme d'un réticulum bordé de grains de Palade. Les myofibrilles sont, à ce stade, bien différenciées et nombreuses. On y observe en particulier la présence des bandes Z, I et A. Les bandes M et H ne sont pas encore différenciées. Les mitochondries sont nombreuses et présentent des crêtes caractéristiques. Le noyau contient un ou deux nucléoles. Il est limité par une double membrane présentant des « pores » assez nombreux.

La figure 3 montre l'aspect général observé une demi-heure après l'irradiation. A ce moment et pour cette dose, les images de pycnose sont très rares. Certaines plages ont un aspect presque normal tandis que d'autres présentent des altérations d'importance variable. Certaines formations, telles que les myofibrilles, conservent une structure inchangée. La membrane cellulaire n'est généralement pas modifiée, elle est cependant parfois fragmentée. Dans certaines plages le cytoplasme est pauvre en ribosomes (*fig.* 2). Certaines mitochondries présentent des altérations caractéristiques consistant en un gonflement, une diminution du nombre des crêtes et une fragmentation de la membrane (*fig.* 4). Les éléments du réticulum endoplasmique sont par ailleurs fréquemment dilatés (*fig.* 4).

Dans beaucoup de cas nous avons noté l'existence dans les cellules irradiées de vésicules de digestion comme on en observe dans des tissus embryonnaires en voie de régression tels que le mésonéphros à la fin de la période d'incubation chez le Poulet. Une de ces formations est visible sur la figure 3.

Un des effets les plus caractéristiques de l'irradiation concerne la membrane nucléaire. On observe en effet de nombreuses interruptions de cette membrane, surtout au niveau de la membrane externe qui devient fragmentée et irrégulière (*fig.* 2). Ces interruptions de la membrane nucléaire sont très différentes des « pores » normaux qui résultent d'un accolement localisé des deux feuillets interne et externe. Le feuillet interne de la membrane nucléaire est généralement moins altéré que le feuillet externe, les interruptions qu'on y observe sont beaucoup moins fréquentes.

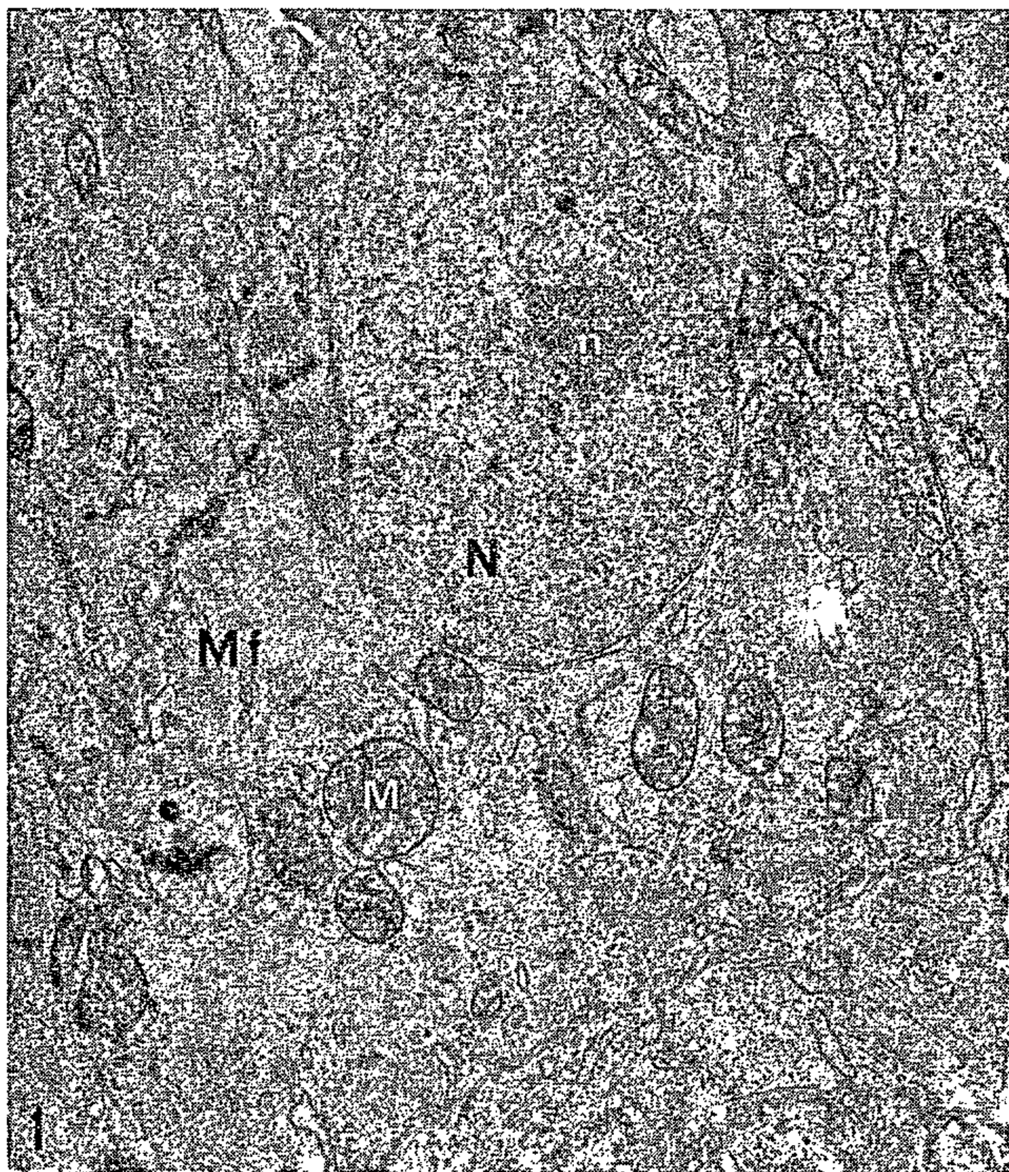
Explication des Figures.

Fig. 1. — Tissu myocardique de l'embryon de Poulet de 5 jours d'incubation. N, noyau; n, nucléole; M, mitochondrie; Mf, myofibrille. Les membranes nucléaire et cytoplasmique sont très nettement visibles (G × 9 000.)

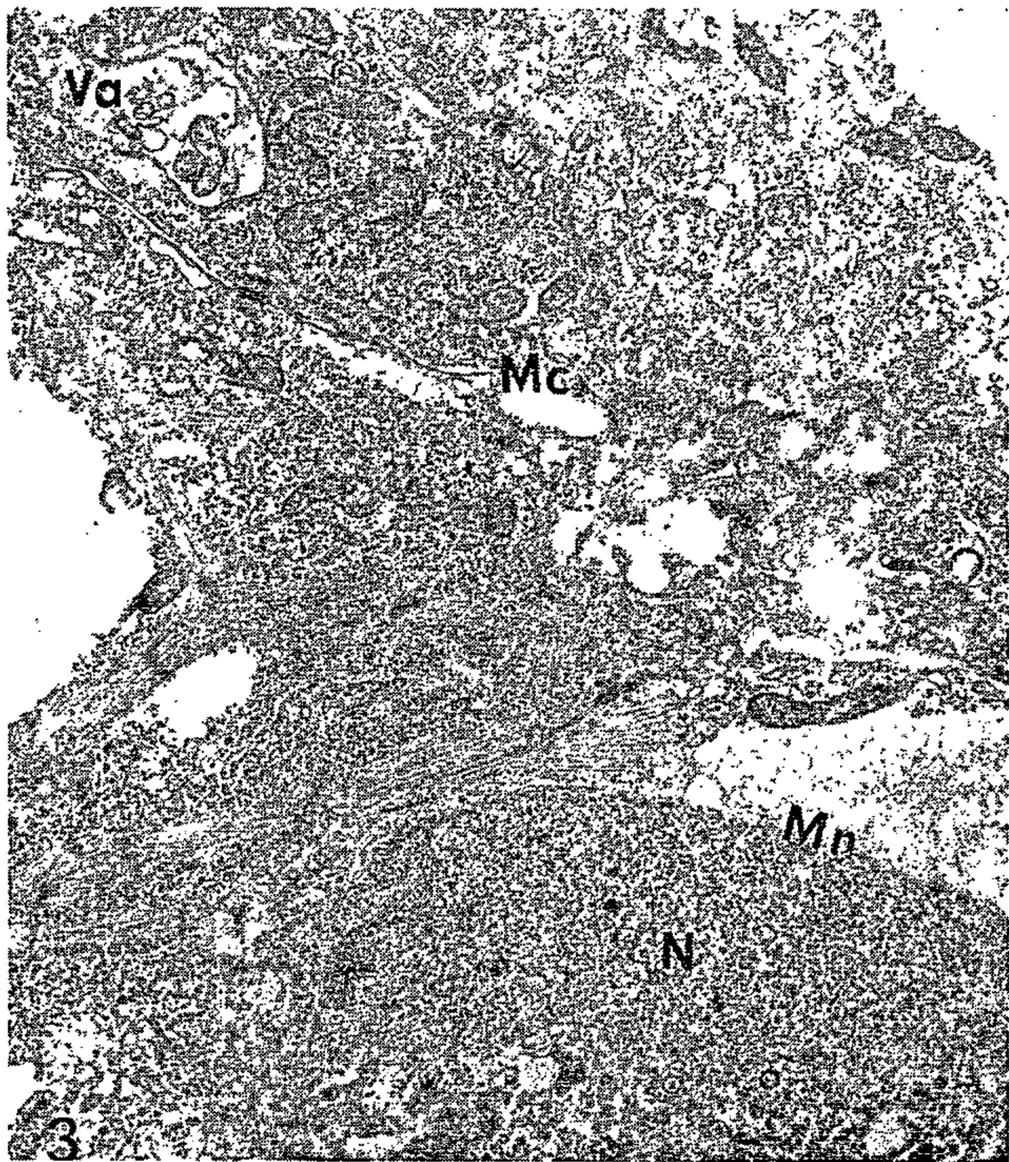
Fig. 2. — Détail de la membrane nucléaire d'une cellule myocardique irradiée. Nombreuses interruptions (flèches) au niveau de la membrane externe. Le cytoplasme est pauvre en ribosomes. L, lipide. (G × 35 000.)

Fig. 3. — Tissu myocardique de même stade, fixé une demi-heure après une irradiation de 30 kr. La membrane nucléaire (Mn) est très altérée, les membranes cytoplasmiques (Mc) sont fragmentées. Va, vésicule de digestion. (G × 9 000.)

Fig. 4. — Exemple d'altération des mitochondries et dilatation importante de l'ergastoplasme (E) dans une cellule myocardique irradiée. (G × 40 000.)


N
Mf
M
1


L
L
2


Va
Mc
Mn
N
3


E
4

Conclusions. — Les radiolésions qui viennent d'être décrites surviennent rapidement après une forte dose de rayons X. Or, sur le même matériel et dans les mêmes conditions expérimentales, nous avons montré, dans une Note antérieure ([10]), que la teneur en NAD (Nicotinamide-Adenine-Dinucléotide) du cœur embryonnaire est diminuée de 25 % environ, 10 mn après une irradiation de 30 kr. Nous avions attribué cet effet à une libération dans le cytoplasme d'une partie de la NADase du noyau. En effet des dosages de l'activité NADasique des fractions cellulaires nucléaire et cytoplasmique nous ont permis de mettre en évidence une augmentation de l'activité de cette enzyme dans le cytoplasme et une baisse corrélative dans le noyau. Les altérations de la membrane nucléaire que nous observons peu de temps après une forte irradiation peuvent rendre compte du passage dans le cytoplasme d'une partie de la NADase du noyau, et par conséquent de la diminution de la teneur en NAD du cœur irradié.

Ces observations entrent dans le cadre général de la théorie de Bacq et Alexander ([12]) qui situe les radiolésions principalement au niveau des différentes membranes de la cellule.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

([1]) O. Glausér, *Schweiz. Z. Allgem. Pathol. Bakteriol.*, 19, 1956, p. 150-161.
([2]) E. Scherer et W. Vogell, *Strahlentherapie*, 106, 1958, p. 202-211.
([3]) H. Braun, *Exp. Cell. Res.*, 20, 1960, p. 267-276.
([4]) G. Dragoni, G. Poggi Longostrevi et L. Lombardi, *Atti Acad. Med. Lombarda*, 16, 1962, p. 379-389.
([5]) R. M. Bergström et A. Salmi, *Exp. Cell. Res.*, 26, 1962, p. 226-228.
([6]) N. Pipan, *Protoplasma*, 56, 1963, p. 315-335.
([7]) E. Follenius, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1982.
([8]) J.-M. Kirrmann et G. Le Douarin, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3235.
([9]) G. Le Douarin et J.-M. Kirrmann, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2917.
([10]) G. Le Douarin et J.-M. Kirrmann, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2153.
([11]) Ét. Wolff et K. Haffen, *Texas Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.
([12]) Z. M. Bacq et P. Alexander, *Principes de radiobiologie*, Masson, Paris, 1955.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et Institut d'Embryologie et Tératologie expérimentales du C. N. R. S., 49 bis Avenue de la Belle Gabrielle, Nogent-Sur-Marne, Seine.*)

PHYSIOLOGIE. — *Confirmation par* ^{42}K *de la pénétration intra-tissulaire du potassium par voie alvéolaire.* Note (*) de M. **Yves Joseph**, présentée par M. Léon Binet.

Dans ses multiples applications thérapeutiques, le potassium est introduit dans l'organisme par voie orale ou par perfusions intraveineuses. Dans la pratique, ces deux techniques nécessitent l'emploi d'une assez forte concentration de potassium, si l'on veut qu'une faible partie soit utilisée par le milieu cellulaire. Le temps de latence préalable à la fixation du potassium est d'autre part assez long (au moins 6 h, quand on opère par voie orale).

Ces constatations nous ont permis de penser que l'introduction du potassium par voie alvéolaire, et sous forme moléculaire ultra-dispersée et polarisée serait préférable.

L'expérimentation suivante a donc eu pour but principal de vérifier si le potassium sous forme dispersée dans un aérosol, pénètre dans l'organisme et si l'on peut dans ces conditions expérimentales obtenir une indication de sa répartition dans divers tissus ou organes.

Le dispositif expérimental est composé d'une cloche montée en connexion avec la source d'aérosol, d'une trompe à eau et d'un manomètre à eau. Le débit d'oxygène dans l'appareil producteur d'aérosol et la succion par la trompe à eau sont équilibrés de manière telle que le manomètre montre qu'il existe à l'intérieur de la cloche une dépression de l'ordre de 1 cm^3 d'eau par rapport à la pression atmosphérique.

On opère sur trois animaux (rats), dont un témoin. Ce témoin n'absorbe qu'un aérosol de gluconate de potassium naturel. Les deux autres sont soumis pendant 20 mn à l'inhalation d'un aérosol contenant un mélange de gluconate de potassium et de potassium ^{42}K (isotope radioactif artificiel) de période 12,4 h.

En outre, et en vue d'étudier en même temps l'influence de la polarisation dans ces conditions expérimentales, les animaux sont connectés à un générateur de tension pulsée, le pôle — relié à une électrode plongeant dans l'aérosol de potassium, le pôle + relié à une patte de l'animal.

Le tableau I montre la différence des résultats avec un sel de potassium (gluconate de potassium) *seul* et un mélange de gluconate de potassium et de potassium ^{42}K, avec ou sans électrode corporelle en un temps de 20 mn.

La mesure de la radioactivité est obtenue au moyen d'un tube de Geiger-Muller et s'exprime en coups par minute par gramme d'organe prélevé après sacrifice.

Les prélèvements effectués sont de 150 et 300 mg sur les organes suivants : rein, poumon, foie, cœur, cerveau, sang.

TABLEAU I.

Mesure de radioactivité
(en coups par minute par gramme et par organe).

Organes.	1er rat *témoin* gluconate de potassium non radioactif *seul* 20 mn.	Mélange aérosolisé de gluconate de potassium et de chlorure ^{42}K	
		2e rat 20 mn sans électrode corporelle.	3e rat 20 mn avec électrode corporelle.
Rein	28	837	768
Poumon	123	2 610	2 159
Foie	20	864	621
Cœur	67	1 157	704
Cerveau	30	407	846
Sang	–	1 660	5 923

Le tableau II indique la mesure de la radioactivité du potassium ^{42}K *seul*, avec ou sans électrode corporelle et en des temps différents de 13 et de 20 mn.

Cette mesure de radioactivité a été effectuée sur quatre animaux (rats).

TABLEAU II.

Organes.	13 mn aérosol ^{42}K.		20 mn aérosol ^{42}K.	
	1er rat sans électrode corporelle.	2e rat avec électrode corporelle.	3e rat sans électrode corporelle.	4e rat avec électrode corporelle.
Rein	287	399	438	556
Poumon	2 113	2 442	3 260	3 740
Foie	227	258	348	400
Cœur	619	346	952	555
Cerveau	171	99	262	139
Sang	5 241	535	3 060	822

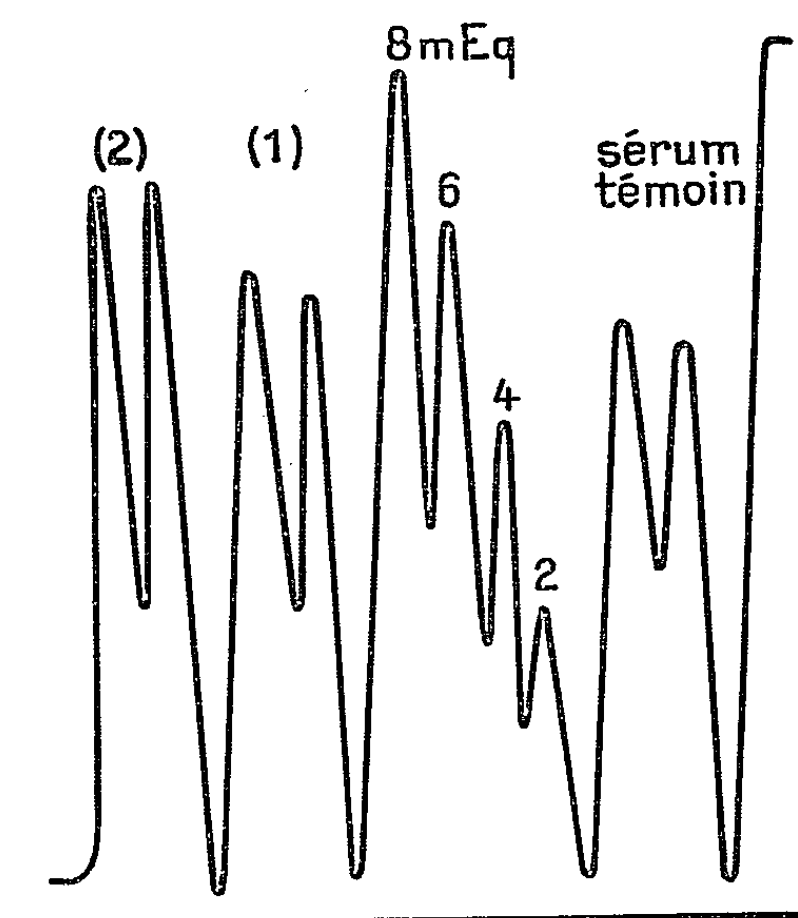
Conclusions. — La méthode d'administration des sels de potassium sous forme d'aérosol ultradispersé permet l'introduction rapide du potassium dans l'organisme. La voie alvéolaire, dans ces conditions nous paraît être la voie élective de transfert.

La lecture des tableaux ne permet pas de douter que la radioactivité retrouvée dans les prélèvements viscéraux correspond, non seulement à la perfusion des organes par le sang radioactif, mais aussi à la présence de potassium radioactif dans le compartiment intra-cellulaire.

Il est à remarquer en outre, que lorsque l'organisme est simultanément polarisé positivement, la pénétration semble plus importante dans le sang et le cerveau avec le mélange de gluconate et de chlorure de potassium (tableau I) et nettement plus marquée dans le rein et le poumon ainsi que dans le foie quand on opère avec le chlorure ^{42}K (tableau II).

Il est intéressant d'autre part de noter que l'administration sous forme d'aérosol polarisé a permis d'obtenir une imprégnation similaire entre 13 et 20 mn.

Enfin, d'un point de vue général, il convient de noter que la différence de la répartition du potassium dans l'organisme, selon le processus expé-



(1) Cobaye avant traitement; (2) cobaye après traitement.

rimental considéré, a été confirmée encore par une expérience concomitante sur le Cobaye, montrant la variation du taux de la kaliémie après traitement par dispersion polarisée (*voir* courbe ci-dessus).

L'expérimentation humaine a montré par ailleurs la parfaite inocuité de cette technique.

Cette méthode d'utilisation du potassium ^{42}K ultra-dispersé par voie alvéolaire s'étant montrée particulièrement valable, nous poursuivons nos recherches.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(*Hôpital Broussais, Service des Isotopes,*
96, *rue Didot, Paris,* 14e.)

PHYSIOLOGIE. — *Estivation du Lérot* (Eliomys quercinus *L.*). Note (*) de MM. **René Agid, Louis Ambid, Pierre Laporte** et **René Sicart**, transmise par M. Albert Vandel.

On peut observer chez le Lérot au début de l'été un état d'estivation véritable survenant spontanément, indépendamment de la température extérieure, précédé et suivi de phases d'activité intense. Les caractéristiques biochimiques et endocriniennes de l'estivation rappellent à l'intensité près celles de l'hibernation.

Nous avons mis en évidence chez le Lérot une phase d'engourdissement distincte de l'hibernation, qui se situe entre deux périodes d'activité complète. Il s'agit d'une estivation véritable qui présente les caractères suivants :

1. Le sommeil estival survient *spontanément* en juin ou juillet; chez des animaux en bon état de santé, bien alimentés avec des graines, des fruits et de la viande, logés dans des pièces claires et aérées, dans des cages spacieuses pourvues d'un nid. Les phases de torpeur hypothermique débutent le matin et la température rectale est alors sensiblement égale à celle du milieu ambiant ou elle leur est supérieure de 0,5 à 1°C.

2. L'engourdissement avec hypothermie se manifeste indépendamment de la température extérieure et nous l'avons vu se produire aussi bien à 17 qu'à 28°C. Toutefois la durée de sommeil diminue lorsque le niveau thermique s'élève : à 17° cette durée atteint et dépasse 3 jours, tandis qu'à 28° la léthargie ne dure que 8 à 10 h. Ces valeurs concordent avec les observations faites sur les mêmes lots d'animaux à diverses températures pendant le sommeil hibernal.

3. L'estivation est précédée d'une phase d'intense activité au printemps, mais elle est suivie également d'une phase d'activité qui débute en août et se poursuit jusqu'au commencement de l'hibernation. Il ne s'agit donc pas d'une hibernation retardée ou précoce.

4. Pendant la période de semi-repos estival la mise au repos de la thyroïde est très nette. L'activité reprend en août pour cesser pendant l'hibernation et reprendre avec intensité un peu avant le réveil de printemps. Une étude plus complète ([1]) permet de constater pendant l'estivation une involution passagère du système endocrinien qui rappelle, en plus atténuée, celle de la préhibernation.

5. Les données biochimiques sont aussi voisines de celles qui caractérisent l'hibernation. Le tableau ci-joint permet de comparer les valeurs de quelques constituants chez des lérots en estivation, soit en léthargie hypothermique, soit actifs et réveillés. On remarque surtout l'effondrement glycémique et la diminution de la corticostéronémie pendant le sommeil

Cette hypoglycémie accompagne l'hypothermie et se produit rapidement, même à 25° ou plus, sans doute parce que la consommation périphérique de glucose reste importante à cette température et que le glycogène reste bloqué dans le foie. Après le réveil toutes les données biochimiques rappellent celles des périodes précédentes et suivantes.

N°	Date.	Températures (°C) rect.	Températures (°C) ext.	Glucides (mg pour 100 ml ou g). Plasma.	Glucides (mg pour 100 ml ou g). Foie.	Acides gras (mg pour 100 mg ou g). Plasma.	Acides gras (mg pour 100 mg ou g). Foie.	Corti-costérone (γ/100 ml). Plasma.	Durée de sommeil (h) précédant autopsie.
	Valeurs biochimiques des lérots en estivation (juin et juillet).								
105...	16 juin 1962	–	–	50	220	–	–	–	–
107...	» »	–	–	45	4 350	–	–	–	–
108...	» »	–	–	40	750	–	–	–	–
60...	9 juillet 1962	25,5	25	25	280	680	3 300	27	15
59...	» »	25,5	25	50	170	675	3 260	24	12
35...	10 juillet 1962	26	25,5	90	8 200	1 030	2 690	27,5	–
29...	» »	26	25,5	45	5 100	–	–	–	–
40...	» »	26	25,5	25	780	750	3 180	19,5	–
61...	18 juillet 1962	17	16,5	40	2 940	–	6 530	40	24
45...	19 » »	17	16,5	15	3 280	–	5 750	40	48
55...	20 » »	28,5	28	70	1 850	–	7 680	–	3
80...	3 juin 1963	22	21	30	–	–	–	–	8

Comparaison des moyennes obtenues chez des lérots (juin et juillet), soit en sommeil, soit éveillés.
Entre parenthèses, le nombre d'animaux.

	rect.	ext.	Plasma.	Foie.	Plasma.	Foie.	Plasma.	Durée
Lérots en estivation....	17 à 28,5	16,5 à 28	45 (12)	2 500 (11)	780 (4)	4 600 (7)	29 (6)	8 à 72
Lérots actifs..........	36 ± 1	19 à 26	145 (10)	3 600 (8)	800 (9)	3 900 (9)	39 (8)	–

Remarque. — D'autres lérots ont également estivé, à 20° ± 1°C, les durées de sommeil varient entre 8 et 44 h. Pour ces animaux toujours en vie, nous ne possédons aucune valeur biochimique.

Les fluctuations habituelles des composés lipidiques ([2]) ne peuvent être notées par suite de la durée plus courte des périodes de sommeil et peut être aussi parce que les lérots s'alimentent.

L'estivation du Lérot peut être distinguée de l'hibernation précoce du Spermophile ([3]) et aussi de l'estivation de *Citellus mohavensis* ([4]) qui se poursuit jusqu'au printemps suivant et qui est en rapport avec la sécheresse. Elle est différente aussi de l'hypothermie induite chez le Lérot par action combinée du jeûne et du froid ([5]).

Chez nos lérots il n'existait pas de condition ambiante défavorable en dehors du fait même de la captivité, objection possible, mais opposable alors à presque toutes les recherches sur l'hibernation.

En dehors des animaux cités dans le tableau, d'autres Lérots suivis par enregistrement actographique ont estivé, certains mêmes deux étés consécutifs.

Les données biochimiques et le fonctionnement de certaines glandes endocrines présentent des fluctuations caractéristiques rythmées par les réveils périodiques au cours des périodes de léthargie hibernale et estivale.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) M. Gabe, R. Agid, M. Martoja, M. C. Saint-Girons et A. Saint-Girons, *Arch. Biol.*, 75, 1964, p. 5-92.

(2) L. Ambid, P. Laporte et R. Agid, *J. Physiol.* (Paris), 55, 1963, p. 185-186.

(3) V. Popovic, *Arch. Biol. Sc.* (Belgrade), 5, 1953, p. 161-170.

(4) G. A. Bartholomew et J. W. Hudson, *Bull. Mus. Comp. Zool.*, 124, 1960, p. 193-208.

(5) F. Lachiver et C. Kayser, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 1807-1809.

(Institut de Physiologie, Faculté des Sciences,
84, *grand'rue Saint-Michel, Toulouse, Haute-Garonne.)*

PHYSIOLOGIE. — *Les conditions de températures cérébrale et cutanée moyennes pour l'apparition du frisson thermique chez le Chien.* Note (*) de MM. **Michel Cabanac**, **Joseph Chatonnet** et **Robert Philipot**, transmise par M. Léon Moret.

Par la méthode des bains on détermine les rôles respectifs des températures superficielle et interne dans la commande du frisson.

La température interne apparaît primordiale pour cette apparition. Des températures superficielles très chaudes inhibent le frisson. Des températures superficielles très froides élèvent le seuil central de frisson. Ce décalage de seuil explique l'évolution ascendante de la température interne de l'organisme exposé au froid.

On sait qu'il existe deux ordres de sensibilité au froid : La sensibilité superficielle cutanée et la sensibilité interne centrale [(1), (2)]. Les deux détecteurs thermiques sont-ils capables de déclencher indépendamment les réactions de lutte contre le froid ?

Chatonnet et Tanche dès 1956 [(3), (4)] ont cherché à établir la part de responsabilité de chacune de ces deux sensibilités dans le déclenchement du frisson thermique. Ils ont montré que la température cérébrale (T_c) et la température cutanée moyenne (T_s) interviennent et que le niveau de réglage de la température interne se trouvait élevé par l'exposition de la peau à une température basse. Lim (1960) (5) par des réchauffements et refroidissements carotidiens aboutit aux mêmes résultats. Enfin des expériences de refroidissements localisés à l'hypothalamus montrent que l'ampleur de la réponse musculaire dépend de la température cutanée [(6), (7)], ce qui recoupe les résultats précédents.

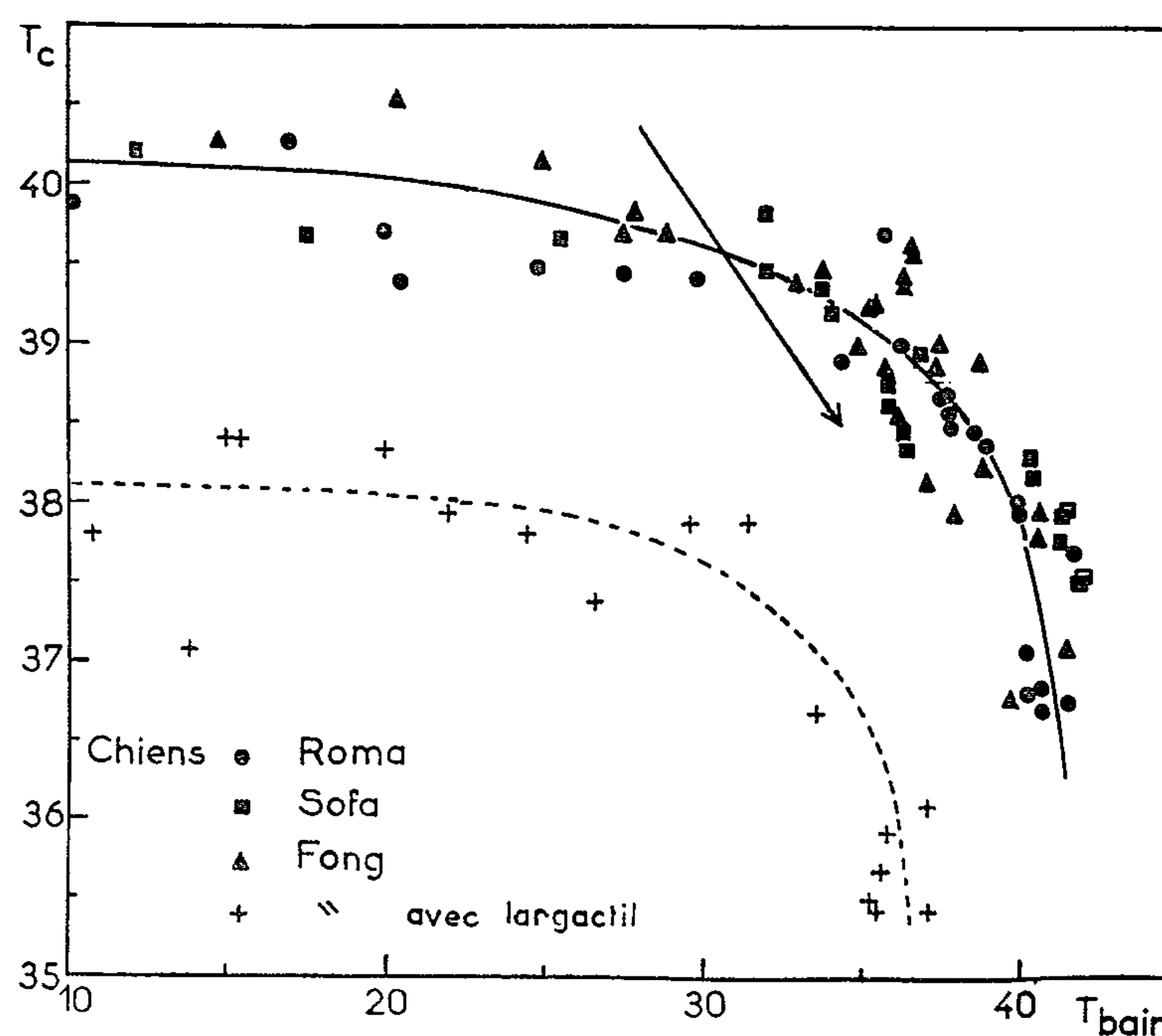
La plupart des auteurs considèrent cependant la sensibilité interne comme un facteur accessoire, la lutte contre le froid dépendant essentiellement de la sensibilité superficielle [(8), (9), (10)]. C'est pourquoi dans ce travail nous avons repris les expériences de Chatonnet et Tanche, mais en utilisant la méthode des bains ce qui permet d'explorer une gamme de T_s beaucoup plus large tout en contrôlant assez étroitement cette valeur.

Méthode. — L'expérimentation a porté sur quatre chiens normaux, un chien en hyperthermie chronique spontanée, un chien spinal et trois lapins normaux.

On implante de façon chronique dans le cerveau de ces animaux au voisinage de l'hypothalamus, une thermistance permettant d'apprécier le 1/40e de degré centigrade. Les animaux sont immergés dans des bains agités, dont on peut faire varier la température à volonté. Avant chaque expérience, les animaux sont tondus de près, de façon à éliminer tout

isolement provenant du pelage. 58 expériences ont été faites en tout. Chez deux chiens on a procédé à des bains après injection intraveineuse de chlorpromazine.

Si l'on porte sur un graphique, en abscisse la température des bains, et en ordonnée les températures cérébrales, on définit ainsi un espace dont chaque point caractérise une condition thermique différente de l'animal. Sur un tel diagramme nous avons figuré les points où les animaux commencent à frissonner, ou au contraire cessent de frissonner. Les points de seuil de frisson se répartissent ainsi en une courbe au-dessus de laquelle, vers les températures chaudes, l'animal ne frissonne pas, et en-dessous de laquelle, vers les températures froides, l'animal frissonne.



Chaque point figure un seuil pour l'apparition ou la disparition du frisson, en fonction de la température cérébrale (T_c) en ordonnée et de la température du bain (T_S) en abscisse. La flèche représente la possibilité de l'apparition du frisson lors d'un refroidissement interne avec réchauffement cutané.

Résultats. — On a représenté sur la figure 1 les résultats concernant trois chiens normaux. Il apparaît que le seuil de frisson en fonction de T_S et T_c dans les conditions de l'expérience, a l'allure générale d'une courbe dont la concavité est tournée vers les basses températures. Les courbes obtenues sur les autres animaux sont sensiblement identiques, mais non superposables parce que décalées à droite ou en haut du fait de la fièvre ou de la lésion médullaire.

On a représenté également les seuils de frisson obtenus au cours de cinq expériences sur le chien *Fong*, après administration intraveineuse

de chlorpromazine. L'allure générale de la courbe seuil de frisson est identique à celles des animaux normaux quoique ramenée vers les basses températures aussi bien centrale que superficielle.

Discussion. — La méthode des bains a des inconvénients : Pour les températures extrêmes, il est probable que la température cutanée n'est pas exactement celle du bain, bien que les vérifications que nous ayons pu effectuer n'indiquent pas de différence considérable; d'autre part dans des bains très chauds ou très froids, les échanges thermiques sont si importants que la température interne varie très rapidement. Il est donc nécessaire de tenir compte de ces incertitudes dans l'interprétation des résultats. Il faut remarquer également que le bain n'empêche certes pas les réactions vasomotrices cutanées de survenir, mais que leur action se manifeste sur T_c sans que $T_{\bar{s}}$ soit affectée.

Dans la zone des températures superficielles froides, le seuil tend à devenir parallèle à l'axe des abscisses. On est fondé à conclure que la température cutanée moyenne n'est pas le facteur essentiel dans cette zone. Au froid, le frisson semble donc essentiellement déterminé par la température cérébrale.

Lorsque $T_{\bar{s}}$ s'élève, le seuil de frisson central est moins élevé, ce qui tend à montrer que $T_{\bar{s}}$ intervient pour modifier le seuil de frisson. Si l'on admet que les deux influences conditionnent directement l'apparition du frisson, un animal normal doit tendre à se maintenir sur cette courbe seuil, ce qui explique la classique élévation de T_c lors de l'exposition au froid. Il faut noter que le frisson existe pour des T_c basses même dans un bain chaud, ce qui exclut la participation des récepteurs cutanés de froid.

Pour les températures superficielles chaudes et très chaudes, le seuil de frisson chute brusquement jusqu'à tendre vers la perpendiculaire à l'axe des $T_{\bar{s}}$. Or ce phénomène survient pour des températures cutanées exceptionnelles, dans les conditions de vie ordinaire, où les récepteurs de froid sont certainement hors de cause. Il s'agit donc certainement d'une inhibition du frisson par les récepteurs superficiels de chaud. Ce phénomène déjà observé par Penrod ([11]) et par bien d'autres auteurs, permet d'expliquer l'absence du frisson lors du réchauffement d'animaux hypothermiques. Le frisson serait alors inhibé pour laisser place à un réchauffement passif.

On observe très aisément du frisson chez l'animal hypothermique placé dans un bain chaud à 38°C. L'origine cutanée d'une telle réaction est exclue par la température du bain. On a observé aussi fréquemment un franchissement du seuil de frisson selon la flèche indiquée sur la figure 1. Cela signifie qu'un abaissement de température cérébrale est capable par lui-même de déclencher du frisson bien qu'il soit contemporain d'une élévation de $T_{\bar{s}}$.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

[1] J. Chatonnet, M. Tanche et M. Cabanac, *J. Physiol* (Paris), 52, 1960, p. 48.

[2] H. T. Hammel, J. D. Hardy et M. M. Fusco, *Amer. J. Physiol.*, 198, n° 3, 1960, p. 481-486.

[3] J. Chatonnet et M. Tanche, *Frisson central et frisson réflexe* (*Symposium über die Wärmeregulation*, Bad Nauheim, août 1956).

[4] J. Chatonnet, *Nervous pathways in the chemical regulation against cold and their central control. Arctic Biology and Medicine* (*Transactions of the first Symposium. Neural aspects of temperature regulation*, E. G. Viereck, 1960, p. 225-254).

[5] T. P. K. Lim, *Central and peripheral mechanisms in temperature regulation. Arctic Biology and Medicine* (*Transactions of the first Symposium. Neural aspects of temperature regulation*, E. G. Viereck, 1960, p. 79-111).

[6] M. Cabanac, *Demonstration expérimentale de l'existence dans l'hypothalamus d'une sensibilité au froid* [*Thèse Doct. Med.*, Lyon, 1961 (voir *fig.* 18, p. 65)].

[7] H. T. Hammel, S. Strømme et R. W. Cornew, *Life Sciences*, n° 12, 1963, p. 933-947.

[8] J. D. Hardy, *Physiol. Rev.*, 41, n° 3, 1961, p. 521-606.

[9] T. H. Benziger, C. Kitzinger et A. W. Pratt, *The human thermostat. Temperature. Its measurement and control in science and industry*, 3, Part 3, 1963, Reinhold Publ. Corp. New York, 56, p. 637-665.

[10] U. Söderberg, *Ann. Rev. Physiol.*, 26, 1964, p. 271-288.

[11] K. E. Penrod, *Amer. J. Physiol.*, 157, 1949, p. 436.

(*Laboratoire de Physiologie de la Faculté de Médecine de Lyon, Rhône.*)

NEUROPHYSIOLOGIE. — *Corrélations entre niveaux d'activation corticale et activités de pointes dans le noyau ventrolatéral du thalamus chez le Chat en préparation chronique.* Note (*) de Mlle **Élisabeth Trouche** et M. **Jean Massion**, présentée par M. Alfred Fessard.

Au cours du présent travail, nous nous sommes demandé s'il existait un lien entre l'activité de pointes du noyau ventrolatéral du thalamus (VL) et l'aspect du tracé électrocorticographique, soit au cours des variations spontanées du niveau de vigilance, soit au cours des modifications du tracé provoquées par divers types de stimulations sensorielles.

Cette étude a été réalisée chez le Chat; quatre animaux porteurs d'électrodes corticales et d'électrodes profondes implantées à demeure dans le VL ont été observés au cours de 52 sessions expérimentales. Les électrodes profondes de type concentrique sont en acier et permettent d'enregistrer pendant plusieurs mois l'activité de pointes d'une population neuronique relativement restreinte. Les stimulations somatiques utilisées et le protocole expérimental ont été décrits dans une Communication précédente (1).

1° L'activité des cellules du VL varie de manière caractéristique en fonction des fluctuations spontanées du niveau de vigilance (*fig.* 1) : ainsi, un tracé cortical de somnolence ou de sommeil riche en ondes lentes s'accompagne dans le VL d'une activité de pointes peu intense, tandis que pour un tracé cortical composé d'activités rapides (éveil, sommeil paradoxal) on assiste au contraire à un accroissement considérable de l'activité de pointes du VL.

2° Dans une étape ultérieure de l'expérimentation, nous avons appliqué différents types de stimulations sensorielles (stimulations du nerf radial

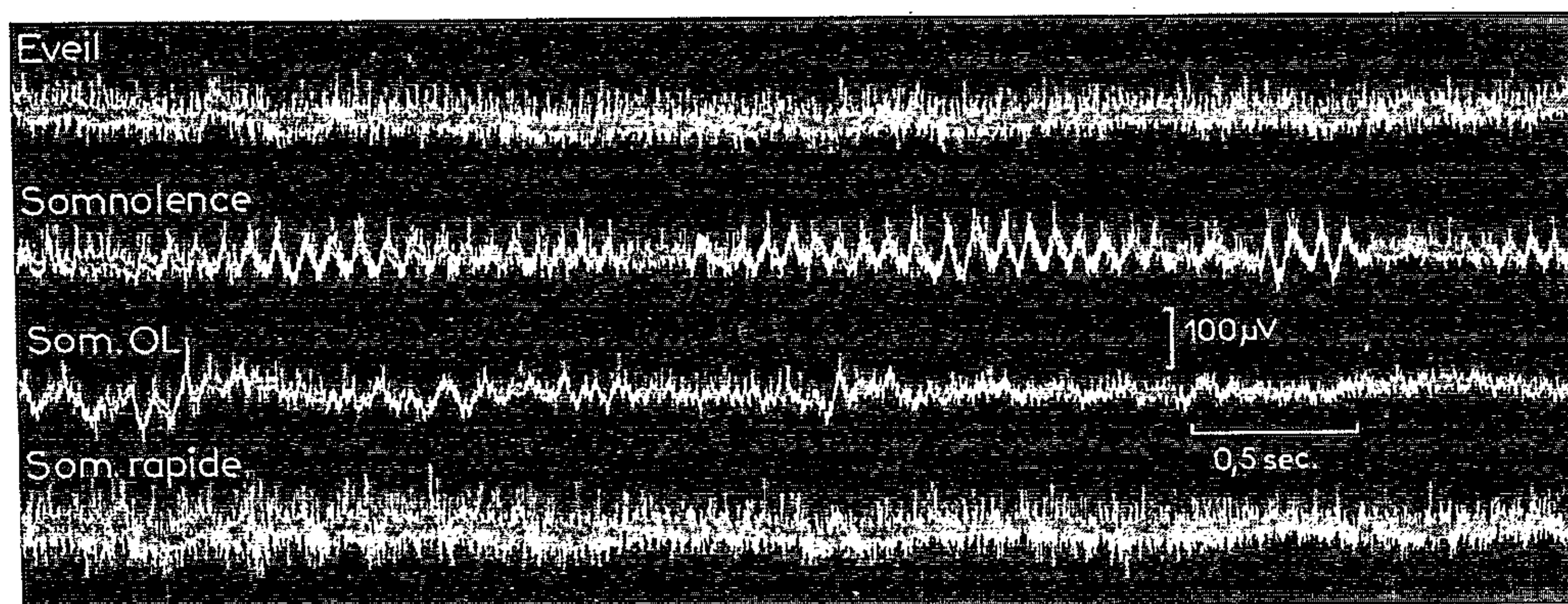


Fig. 1. — Dérivation de l'activité de pointes du noyau ventrolatéral du thalamus (VL) chez le Chat éveillé, pendant la somnolence, au cours des phases d'activité lente (OL) ou rapide du sommeil.

superficiel, stimulations auditives) lorsque l'animal présentait un tracé de sommeil riche en ondes lentes. Nous avons constaté que ces stimulations modifient et accroissent l'activité du VL dans la mesure où elles éveillent simultanément l'animal, et cela, quel que soit le mode de stimulation utilisé.

3° Nous nous sommes ensuite demandé si l'effet d'une stimulation pouvait être différent suivant qu'elle induisait seulement une réaction d'éveil ou qu'elle provoquait aussi l'apparition d'un comportement moteur. Pour

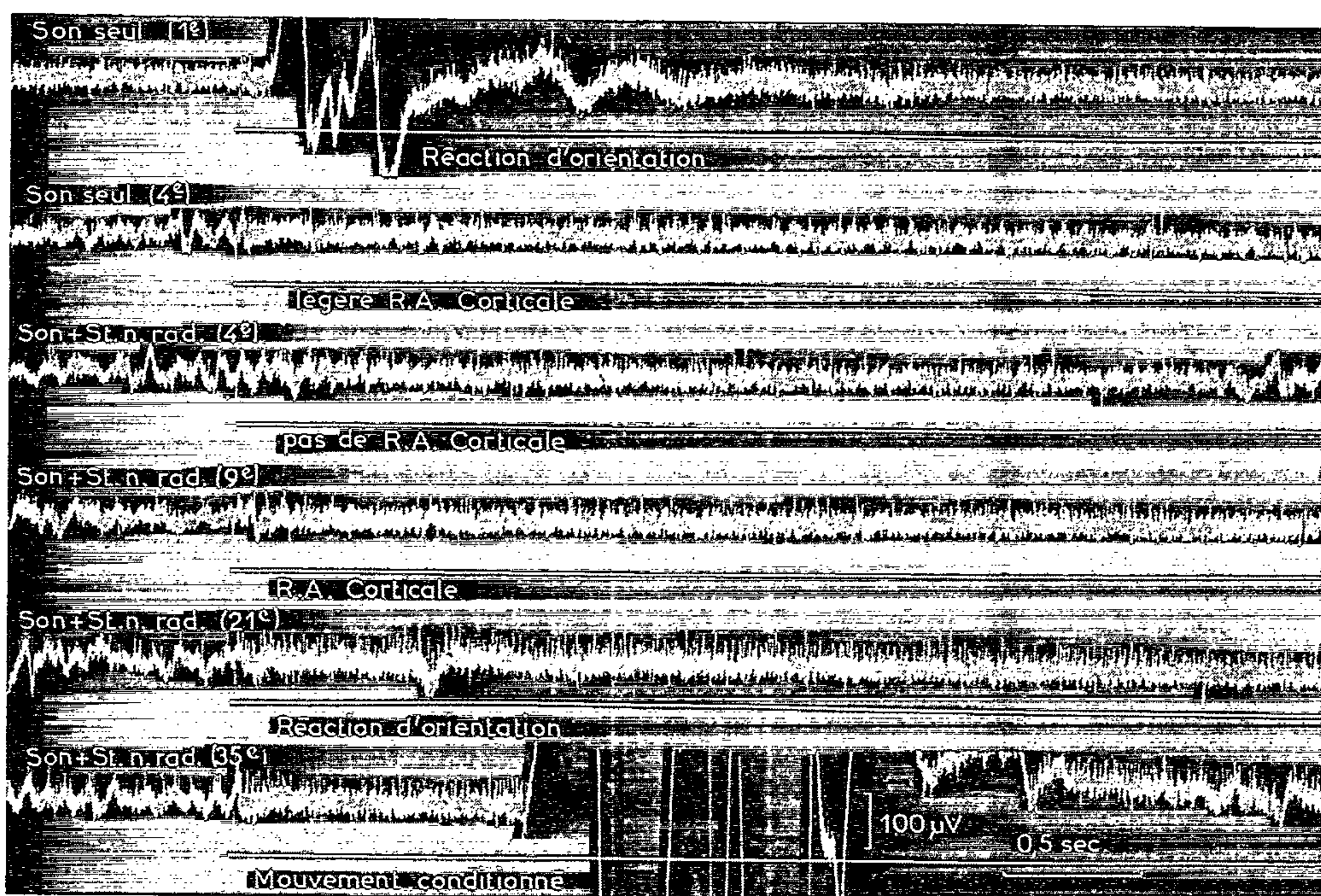


Fig. 2. — Enregistrements provenant du noyau VL, destinés à montrer les variations de l'activité de pointes corrélatives de différentes réactions corticales (R. A., réaction d'arrêt) et comportementales (réaction d'orientation et mouvement conditionné de retrait des membres antérieurs). Ces réactions sont induites au cours de l'élaboration d'un conditionnement défensif classique. L'application du son est indiquée par un trait blanc en dessous duquel est notée la réaction correspondante. La stimulation du nerf radial a lieu à un moment situé au-delà de la figure.

répondre à cette question, nous avons eu recours à une stimulation auditive dont les effets avaient été préalablement habitués (*fig.* 2, deuxième ligne) et nous l'avons associée à une stimulation somatique induisant une réaction de type défensif. Au cours de l'élaboration du conditionnement, la stimulation auditive fait apparaître successivement une réaction d'arrêt corticale, une réaction d'orientation et enfin un mouvement conditionné de retrait du membre supérieur. Ces expériences ont montré que l'activation du VL n'était pas significativement différente suivant que la stimulation auditive provoquait l'une ou l'autre de ces réactions (*fig.* 2).

En conclusion, l'accroissement de l'activité de pointes du VL survient lorsqu'apparaît une activation du tracé cortical, que celle-ci soit spontanée ou provoquée par une stimulation sensorielle; d'autre part, l'activité du VL est sensiblement la même lorsque la stimulation sensorielle qui la provoque est seulement suivie d'une réaction d'arrêt corticale ou bien fait apparaître également un comportement moteur. Cette dernière constatation appelle toutefois une réserve : l'électrode d'enregistrement utilisée qui permet d'apprécier le niveau moyen d'activité d'une population neuronique ne préjuge pas de la répartition de cette activité entre les différents neurones. Cet enregistrement ne décèlerait donc pas un changement qui affecterait seulement la répartition de l'activité cellulaire sans retentir sur le niveau moyen d'activité.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) E. Trouche et J. Massion, *J. Physiol.*, Paris, 56, 1964, p. 453-454.

(*Laboratoire de Physiologie des Centres nerveux,*
Faculté des Sciences
et *Centre d'Études de Physiologie nerveuse du C. N. R. S.*)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Sur la relation entre le seuil de perception tactile et les potentiels évoqués de l'écorce cérébrale somato-sensible chez l'Homme.* Note (*) de MM. **Julien DeBecker**, **Jean Édouard Desmedt** et Mlle **Jacqueline Manil**, transmise par M. Frédéric Bremer.

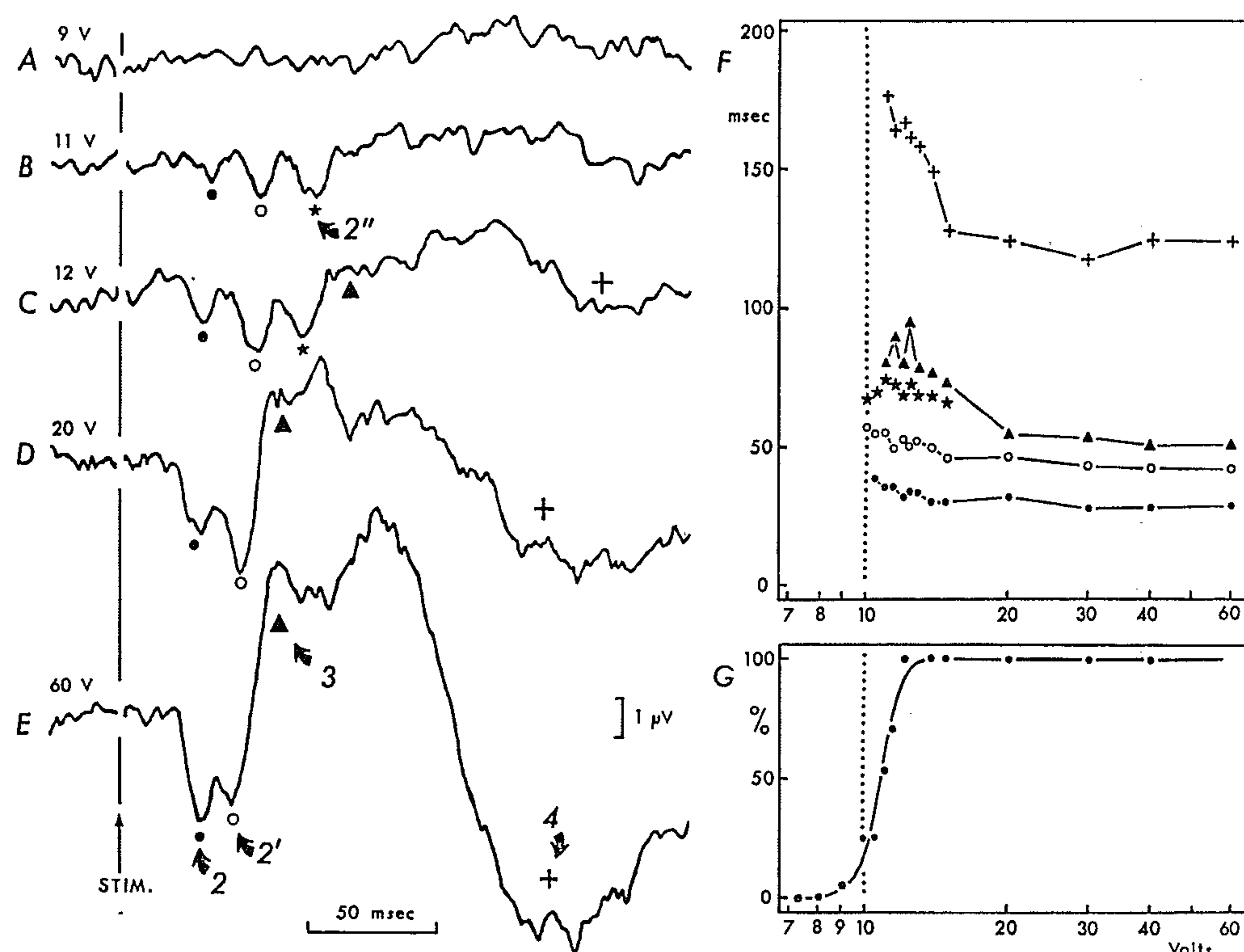
Les potentiels cérébraux évoqués par l'application de chocs électriques juxta-liminaires sur un doigt de la main ont été analysés à l'aide d'un ordinateur numérique Mnemotron, chez l'Homme normal conscient. On a déterminé parallèlement la courbe psychométrique définissant le pourcentage de détection de ces stimulations par le sujet. Dans des conditions techniques optimales, un potentiel évoqué primaire étroitement focalisé sur le scalp est mis en évidence pour des stimulus qui ne sont perçus par le sujet que dans 10 à 50 % des essais. Le seuil psychophysique statistique peut donc être mis en relation avec un signe électrique cérébral.

Une des préoccupations majeures de la psychophysiologie humaine est de savoir dans quelle mesure les activités neuroniques sous-jacentes aux phénomènes perceptuels peuvent être identifiées et soumises à l'analyse. Ces questions difficiles ont suscité des approches expérimentales ingénieuses et variées, dont la portée devrait être accrue par l'introduction de méthodes de comput permettant d'enregistrer à partir du scalp les potentiels cérébraux évoqués, par exemple, par la stimulation de nerfs périphériques [(1) à (5)]. Le présent travail se situe dans la perspective des études psychophysiques récentes sur le seuil sensoriel (6) et il recherche si ce dernier peut être mis en relation avec un signe électrique cérébral. En effet, cette question n'a pas encore fait l'objet d'une étude approfondie.

La modalité somato-sensible a été choisie parce que la projection primaire de la circonvolution pariétale ascendante se trouve déployée contre la face interne de la boîte crânienne, de telle sorte qu'on peut espérer capter au niveau du scalp sus-jacent des potentiels corticaux même de très faible voltage. La dérivation de la réponse primaire s'avère plus difficile pour les aires de projection visuelle ou acoustique qui sont enfouies dans les sillons du cerveau. Le stimulus est un choc électrique de 50 à 500 μs appliqué au niveau d'un seul doigt de la main et il donne lieu, aux intensités faibles, à une sensation tactile (7). Les potentiels prélevés au niveau du scalp sont intégrés par un ordinateur numérique Mnemotron dont les 400 circuits de mémorisation sont utilisés pour une époque d'analyse de 500 ms. Ceci permet d'extraire la réponse du « bruit » biologique (électroencéphalogramme, etc.) et instrumental avec une excellente résolution temporelle (1,25 ms par point d'analyse).

La figure 1, E illustre la réponse classique à un stimulus supraliminaire. Après une déflexion surface-positive qui peut être simple ou bifide (potentiels 2 et 2′) (3), on reconnaît un potentiel négatif 3 et un potentiel positif 4. Si l'on réduit l'intensité du choc, les ondes 3 et 4 diminuent plus rapidement que le complexe 2 (D, C). Une déflexion supplémentaire 2″

peut apparaître au moment où la phase 3 s'atténue et disparaît (B, C). Pour un stimulus très faible, la réponse est constituée par des accidents positifs d'environ 1 μV. Contrairement aux ondes 3 et 4, ces potentiels sont étroitement focalisés sur le scalp au niveau de la projection de la main. Leur localisation est plus médiane si l'on stimule un orteil plutôt qu'un doigt. Cette focalisation étroite, qu'on ne retrouve pas, par exemple,



A-E, potentiels évoqués par la stimulation électrique du troisième doigt de la main contralatérale (STIM.) à l'aide de chocs de 100 μs dont le voltage est indiqué à gauche de chaque tracé. Intégration de 300 stimulations par l'ordinateur Mnemotron et inscription sur papier par un traceur X-Y Moseley. Calibrations 1 μV et 50 ms. F, graphique représentant en abscisse le voltage du choc appliqué sur le doigt (V) et en ordonnée la latence des composantes de la réponse électro-corticale (ms). On a mesuré l'intervalle entre le stimulus et la déflection maximale pour les potentiels positifs précoces 2 (point), 2′ (cercle) et 2″ (étoile). On a noté par contre la latence jusqu'au croisement de la ligne isoélectrique pour les potentiels 3 (triangle) et 4 (croix). G, courbe psychométrique définissant la zone d'indétermination perceptuelle juxtaliminaire, avec en ordonnée le pourcentage des essais dans lequel le stimulus est détecté par le sujet. Le pointillé vertical aligné sur le choc de 10 V correspond au seuil d'apparition du potentiel évoqué cérébral.

dans le cas de la réponse occipitale à un stimulus photique ([8]), nous autorise à considérer les potentiels 2 comme une réponse primaire de projection. Nous ne savons cependant pas si une réponse du type illustré en B correspond à des électrogenèses neuroniques distinctes, ou bien à une activité répétitive du type post-décharge rapide de Bremer ([9]). Les données

de cette expérience sont présentées sous la forme d'un graphique en F. Le choc de 9 V ne produit pas de réponse décelable (A). Pour des chocs de voltage croissant, la latence des potentiels du complexe 2 ne diminue que très modérément alors que celle des ondes 3 et 4 subit une réduction importante. On notera également le seuil plus élevé de ces ondes 3 et 4.

Dans chaque expérience, nous avons tenté de préciser l'indice de perception pour les mêmes stimulus. Ceci nécessite une stratégie particulière car le seuil psychophysique ne peut être spécifié que d'une manière probabiliste ([10]) et la détection d'un signal faible implique de la part du sujet un processus de décision dont le critère est soumis à l'influence de divers facteurs ([6]). Dans le cas considéré, il était nécessaire d'appliquer un choc d'au moins 12 V pour que le sujet le perçoive à coup sûr dans 100 % des essais (*fig.* 1, G). Si nous considérions, à la suite de certains auteurs, cette valeur comme le « seuil subjectif », il faudrait admettre que le potentiel évoqué apparaît pour des stimulations infraliminaires (B, C). En réalité, chez le sujet accoutumé à la situation, les stimulus dans la gamme de 9 à 12 V sont perçus de façon inconstante et aléatoire. Les chocs de 8 V ou moins ne sont jamais détectés. La courbe en S (*fig.* 1, G) a été obtenue en calculant le pourcentage des stimulus perçus et en corrigeant ces nombres pour les « fausses alarmes » qui sont d'ailleurs très rares dans nos conditions de libre décision du sujet (par opposition à ce qui se passe dans la situation dite de choix forcé). La comparaison des graphiques F et G montre que le choc de 10 V évoque une réponse électrocorticale bien qu'il ne soit perçu que dans 25 % des essais.

Dans les conditions techniques optimales et chez le sujet entraîné, nous avons vu apparaître régulièrement le potentiel évoqué somesthésique pour des stimulations se situant dans cette zone d'indétermination perceptuelle. Cette relation très nette avec le seuil psychophysique statistique souligne la signification du potentiel évoqué primaire dans le processus de la perception consciente.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

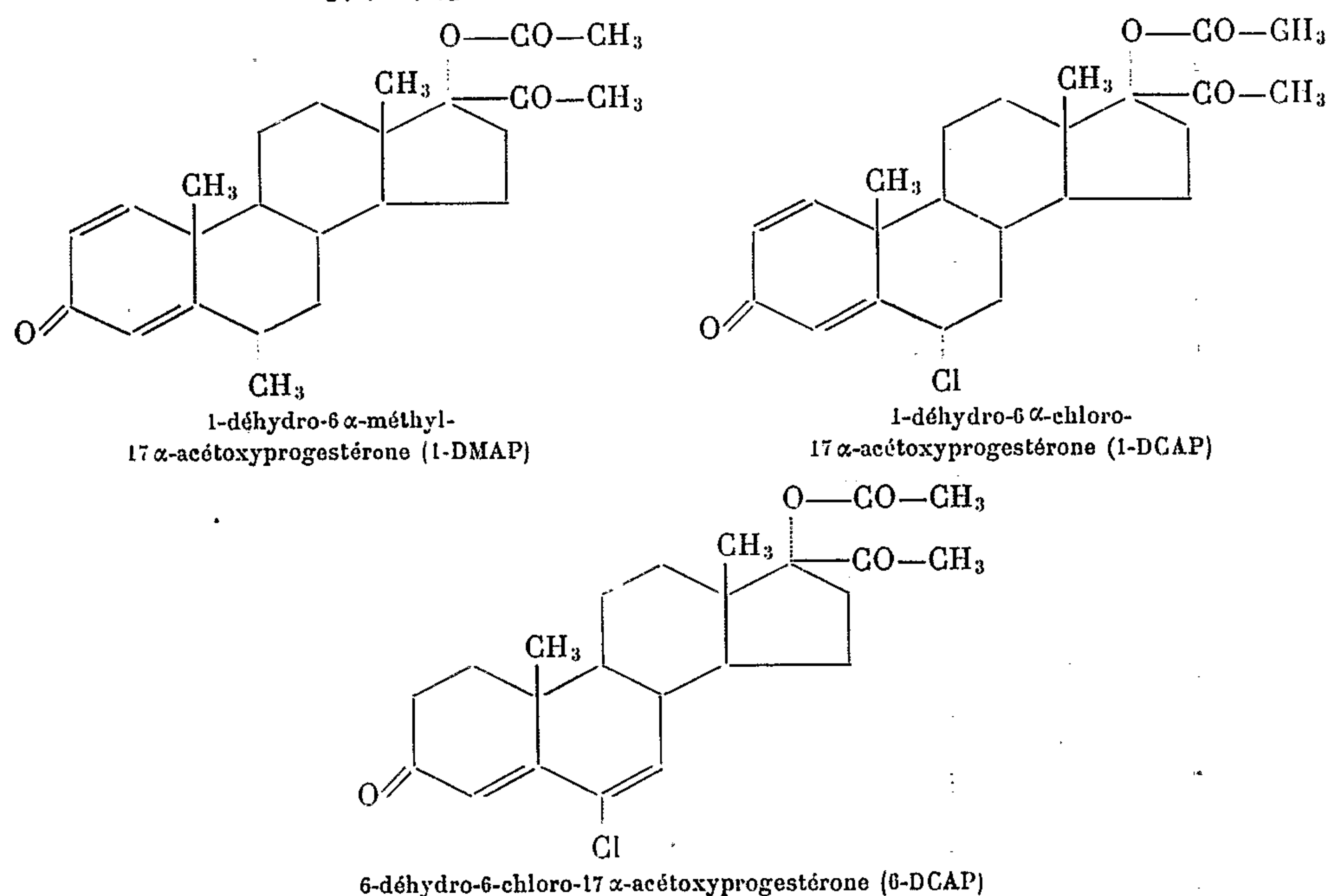
(1) G. D. Dawson, *J. Physiol. Lond.*, 131, 1956, p. 436.
(2) M. A. B. Brazier, édit., *Computer techniques in EEG analysis*, Elsevier, Amsterdam, 1961, 98 pages.
(3) J. F. Hirsch, B. Pertuiset, J. Calvet, J. Buisson-Ferey, H. Fischgold et J. Scherrer, *Electroenceph. clin. Neurophysiol.*, 13, 1961, p. 411.
(4) C. Shagass et M. Schwartz, *J. Neuropsychiatr.*, 2, 1961, p. 262.
(5) A. M. Halliday et A. A. Mason, *J. Neurol.*, 27, 1964, p. 300.
(6) J. A. Swets, W. P. Tanner et T. G. Birdsall, *Psychol. Rev.*, 68, 1961, p. 301.
(7) H. Piéron et J. Segal, *C. R. Soc. Biol.*, Paris, 128, 1938, p. 762.
(8) A. Rémond et C. Conté, *Revue Neurologique*, 107, 1962, p. 250.
(9) F. Bremer, *Physiol. Rev.*, 38, 1958, p. 357.
(10) G. T. Fechner, *Elemente der Psychophysik*, Berlin, 1860.

(*Laboratoire de Pathologie générale du Système nerveux, Université de Bruxelles, Belgique.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de trois dérivés de la 17α-acétoxyprogestérone sur l'installation de la gestation chez la Lapine castrée.* Note (*) de M. **Yves Chambon**, présentée par M. Robert Courrier.

La 1-déhydro-6 α-méthyl-17 α-acétoxyprogestérone, la 1-déhydro-6 α-chloro-17α-acétoxyprogestérone et la 6-déhydro-6-chloro-17α-acétoxyprogestérone sont, par voie sous-cutanée, respectivement 2-2,5 fois, 3-4 fois et 15-30 fois plus actives que la progestérone sur la réalisation de l'ovo-implantation chez la Lapine. Seul cependant, le dernier de ces produits jouit, en plus d'un exceptionnel pouvoir progestogène, d'un pouvoir proportionnel aux doses, comme c'est le cas pour l'hormone naturelle.

Ces trois dérivés de la 17 α-acétoxyprogestérone, préparés par Ringold et coll. de Mexico [(1), (2)], ont les formules suivantes :



1-déhydro-6 α-méthyl-17 α-acétoxyprogestérone (1-DMAP)

1-déhydro-6 α-chloro-17 α-acétoxyprogestérone (1-DCAP)

6-déhydro-6-chloro-17 α-acétoxyprogestérone (6-DCAP)

Méthodes d'étude. — 1° Quoique ces stéroïdes fussent tous trois actifs sur la dentelle utérine de la lapine par voie buccale [(1), (2), (3)], nous les avons étudiés par voie sous-cutanée, parce que cette dernière permet un dosage plus rigoureux et une comparaison plus commode avec les effets de la progestérone.

Les poudres cristallines ont été mises en solution, par l'intermédiaire de 1 à 5 % d'alcool benzylique, chacune dans trois sortes d'huile : d'olive, d'arachide et de sésame, pour tenir compte des différences de solubilité des produits et d'une influence possible du véhicule. Les résultats enregistrés excluant une telle influence, nous n'avons pas indiqué la nature du solvant dans le tableau.

Les injections sous-cutanées ont été, de façon générale, de 1 ml par jour et par animal. Cependant, pour les plus fortes concentrations de 1-DMAP (beaucoup moins soluble que la 1-DCAP et surtout que la 6-DCAP), nous avons été obligé d'administrer jusqu'à 2 ml par 24 h.

2° Nous nous sommes adressé à l'installation de la gestation chez la Lapine castrée, bien qu'*a priori* ce fût là un test beaucoup plus exigeant que la dentelle utérine. Celle-ci n'est, en effet, pas spécifique des progestogènes vrais puisqu'elle peut être obtenue avec de simples progestéromimétiques, comme la testostérone ([4]), sans effet sur l'installation de la gestation ([5]).

Nous avons antérieurement montré [([6]), ([7]), ([8]), ([9])] que le nombre moyen de blastocystes qui s'implantent chez la Lapine castrée après le coït et traitée par la progestérone est, entre certaines limites, sensiblement proportionnel aux doses d'hormone.

Nous faisons couvrir des lapines adultes, de 3 kg environ, par deux mâles différents. Deux jours plus tard, nous les ovariectomisons par voie lombaire, en respectant soigneusement les trompes utérines et après vérification de l'existence de pontes ovulaires en nombre suffisant. Le traitement,

Produit injecté.	Dose (mg par jour et par animal).	Nombre moyen d'œufs implantés.	Développement de la dentelle utérine.	Activité progestogène.
Progestérone	0,50	0,5	4 +	1
	0,75	1,2	4 +	
	1,00	3,8	4 +	
	1,25	6,7	4 +	
	1,50	7,0	4 +	
	5,00	8,5	4 +	
1-déhydro-6 α-méthyl-17α-acétoxyprogestérone (1-DMAP)	0,125	0	2 +	2 à 2,5 (pour les doses ≦0,5)
	0,250	0,3	3 à 4 +	
	0,375	3,3	4 +	
	0,500	5,7	4 +	
	0,750	3,0	3 à 4 +	
	1,000	2,3	3 à 4 +	
	2,500	3,7	4 +	
1-déhydro-6 α-chloro-17α-acétoxyprogestérone (1-DCAP)	0,125	0,7	2 à 3 +	3 à 4 (pour les doses ≦0,5)
	0,250	1,5	2 à 3 +	
	0,375	1,0	3 à 4 +	
	0,500	7,3	4 +	
	0,750	3,7	3 +	
	1,000	2,0	3 +	
	2,500	4,0	3 à 4 +	
6-déhydro-6-chloro-17α-acétoxyprogestérone (6-DCAP)	0,0125	0	2 +	15 à 30
	0,0250	1,7	2 à 3 +	
	0,0500	3,3	3 +	
	0,0750	4,7	4 +	
	0,1000	7,0	4 +	
	0,2500	8,0	4 +	

commencé la veille de la castration, est dès lors poursuivi quotidiennement. Huit jours après le coït, les animaux sont laparotomisés par voie ventrale, les points d'implantation sont dénombrés et certains d'entre eux, ainsi que des segments interposés des cornes utérines, sont éventuellement prélevés pour examen histologique.

Cette méthode est différente de celle de Pincus et coll. ([10]), qui castrent leurs lapines 24 h après l'accouplement, ne les traitent pas préalablement (ce qui rend possible une discontinuité dans l'état d'imprégnation hormonale des animaux), administrent ensuite des doses croissantes et, enfin, vérifient 10 jours après le coït la présence d'œufs implantés (d'où la possibilité de résorptions entre la date de l'implantation et la fin de l'expérience). Aussi bien, ces auteurs n'observent-ils jamais, même avec la progestérone, que la survie d'un petit nombre d'œufs.

Résultats. — 1° Les résultats originaux rapportés dans ce travail s'appuyent sur l'emploi de 55 lapines, 3 en règle par dose de chacun des produits. Les données relatives à la progestérone reposent sur l'emploi d'une quarantaine d'animaux, 6 en moyenne par dose.

Nous n'avons fait figurer dans le tableau que les blastocystes de taille normale et dûment implantés. Mais à côté d'eux existaient souvent, pour les posologies insuffisantes, de petits blastocystes libres. L'étude microscopique des œufs fixés et de l'endomètre environnant et, mieux encore, l'obtention de fœtus vivants à terme moyennant la poursuite des injections (ainsi que nous le détaillerons par ailleurs) ont confirmé que l'ovo-implantation s'est toujours accomplie normalement quand elle a eu lieu.

Le développement de la dentelle utérine a été plus variable. Cela tient au fait que les prélèvements ont été effectués chez les animaux n'ayant que peu ou pas d'implantations (c'est-à-dire chez lesquels le traitement n'a pas pleinement réussi), les autres étant conservés pour des essais de maintien de gestation. Nous avons tenu, néanmoins, à porter l'état de l'endomètre dans le tableau, ne serait-ce que pour souligner la possibilité de l'ovo-implantation en présence d'une dentelle incomplètement développée (++ ou +++) et, inversement, son absence éventuelle malgré une dentelle à son maximum de développement (++++), tous faits confirmant l'opinion [([7]), ([11]), ([12])] que la préparation morphologique de l'utérus n'est pas tout et que l'évolution blastocystaire dépend aussi de facteurs nutritifs chez le Lapin.

2° C'est pour cette raison que l'évaluation de l'activité des produits étudiés a été exclusivement basée sur le nombre moyen d'œufs implantés.

La 1-DMAP apparaît ainsi 2 à 2,5 fois plus active que l'hormone naturelle, pour les faibles doses au moins, car les fortes doses sont paradoxalement moins efficaces, phénomène déjà constaté ([10]) avec la 17 α-éthinyl-nortestostérone. La 1-DCAP est 3 à 4 fois plus active que la progestérone, mais avec la même restriction que pour son homologue méthylé. Bien différente

est la 6-DCAP qui, non seulement est 15 à 30 fois supérieure à la progestérone, mais encore reproduit fidèlement l'action de celle-ci quelle que soit la dose.

Ces résultats sont à rapprocher de ceux publiés par Kincl ([3]), qui a étudié, par la méthode de McPhail et en administration *per os*, les dérivés 6-substitués de la 17 α-acétoxyprogestérone. Les doses nécessaires à l'obtention de la dentelle endométrale sont diminuées par la substitution à un hydrogène en 6 (plus, d'ailleurs, en 6α qu'en 6β) d'un méthyle ou d'un halogène, les dérivés chlorés étant plus efficaces que les dérivés fluorés, bromés ou même méthylés. Et l'efficacité est encore accrue par l'adjonction d'une double liaison en 1-2, en 6-7 ou en 1-2 et 6-7 à la fois, de telle manière qu'elle va croissant avec les composés 1-déhydrogénés, 1.6-bis-déhydrogénés et 6-déhydrogénés.

C'est suivant le même ordre d'activité croissante que se rangent les trois dérivés : 1-déhydro- 6α-méthylé, 1-déhydro- 6α-chloré et 6-déhydro-6-chloré de la 17α-acétoxyprogestérone que nous avons étudiés, par voie parentérale, sur l'installation de la gestation chez la Lapine.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

([1]) H. J. RINGOLD, E. BATRES, A. BOWERS, J. EDWARDS et J. ZDERIC, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3485.
([2]) H. J. RINGOLD, J. PEREZ RUELAS, E. BATRES et C. DJERASSI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3712.
([3]) F. A. KINCL, *Endokrinologie*, 40, 1961, p. 257-266.
([4]) M. KLEIN et A. S. PARKES, *Proc. Roy. Soc.*, série B. 121, 1937, p. 575.
([5]) R. COURRIER et G. GROS, *C. R. Soc. Biol.*, 127, 1938, p. 921.
([6]) Y. CHAMBON, *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 1172.
([7]) Y. CHAMBON, *Thèse Médecine*, Alger, 1949, 156 pages.
([8]) Y. CHAMBON, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 453.
([9]) Y. CHAMBON, *Séminaire sur le déciduome et la nidation de l'œuf*, Chaire de Morphologie expérimentale et d'Endocrinologie du Collège de France, Paris, 12 avril 1961.
([10]) G. PINCUS, M. C. CHANG, M. X. ZARROW, E. S. E. HAFEZ et A. MERRILL, *Endocrinology*, 59, 1956, p. 695-707.
([11]) Y. CHAMBON, *Exposé de titres et travaux scientifiques*, Arrault, Tours, 1952, 108 pages.
([12]) Y. CHAMBON, *Bull. Soc. Roy. Belge Gyn. et Obst.*, 30, 1960, p. 557-571.

(Laboratoire d'Histologie et d'Embryologie de la Faculté de Médecine de Rennes, 16, boulevard Laënnec, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

NUTRITION. — *Conséquences de la carence folique sur les taux en azote protéique et en acides ribo- et désoxyribonucléiques de l'embryon de Rat.* Note (*) de Mmes **Geneviève Potier de Courcy**, **Jeanne Lefebvres-Boisselot** et Mlle **Thérèse Terroine** [1], présentée par M. Étienne Wolff.

La carence folique réduit considérablement le capital en azote protéique, P. DNA et P. RNA dans la carcasse, le foie et le cerveau de l'embryon de Rat âgé de 20 jours. Les perturbations métaboliques sont particulièrement accusées dans ces deux derniers organes.

Si l'influence tératogène de la carence folique est classiquement établie, les conséquences de cette avitaminose sur le métabolisme de l'embryon sont en revanche moins connues.

Étant donnée l'importance de l'acide folique dans la biogenèse des acides nucléiques, il nous a paru intéressant de déterminer leur taux chez l'embryon carencé atteint de malformations caractéristiques. Le niveau des acides nucléiques commandant celui des protéines, nous avons également évalué la teneur en celles-ci.

Les déterminations sont effectuées sur le foie, le cerveau et l'embryon total privé de ces deux organes chez des fœtus âgés de 20 jours. La déficience tératogène est réalisée chez des rattes primipares de souche Wistar W. A. G. en les soumettant pendant toute la gestation à un régime dépourvu d'acide folique et additionné de 1 % de succinylsulfathiazol, comportant les 11e et 12e jours une dose d'antivitamine, l'acide x-méthylfolique [2] équivalant à 0,5 % du régime. Les rattes témoins reçoivent le même régime, mais renforcé en doses convenables d'acide folique, soit 10 mg pour 100 g de régime.

Taux des acides nucléiques et de l'azote protéique chez l'embryon normal et l'embryon carencé en acide folique, âgés de 20 jours.

		Foie.			Cerveau.			Carcasse.		
		Témoin.	Carencé.	Δ (%).	Témoin.	Carencé.	Δ (%).	Témoin.	Carencé.	Δ (%).
Poids frais (mg)		242	139	−42 S (*)	142	91	−36 S	2 740	1 750	−36 S
N protéique	mg/g	12,1	13,7	+13	8,9	8,3	− 7	11,5	9,3	−19 S
	total (mg)	3,05	1,98	−35 S	1,31	0,83	−37 S	29,1	16,4	−44 S
P.RNA	µg/g	667	787	+18 S	355	389	+10	355	336	− 4
	total (µg)	154	110	−28 S	50,3	36,5	−27 S	958	591	−38 S
P.DNA	µg/g	449	619	+38 S	403	488	+21 S	303	282	− 7
	total (µg)	112	88	−22 S	65,2	45,6	−20 S	831	510	−39 S
Nombre de noyaux	$\times 10^6$/g	635	875	+38 S	558	540	− 3	–	–	–
	total $\times 10^6$	175	132	−25 S	69,7	44,5	−36 S	–	–	–
P.DNA noyau (10^{-9} mg)		0,704	0,711	+ 1	0,724	0,916	+27 S	–	–	–
P.RNA/P.DNA		1,36	1,35	0	0,89	0,80	−10	1,21	1,18	− 4
N protéique/P.DNA		27,1	21,9	−19 S	23,8	18,9	−21 S	36,5	33,0	−10

(*) S, signification statistique pour un seuil de probabilité $<0{,}05$ (test de Fischer).

Le dosage de P. DNA et celui de P. RNA total est effectué par la technique de Schmidt et Thannhauser modifiée par Moulé ([3]). N protéique est dosé par la méthode de Conway ([4]), les acides aminés par celle de Moore et Stein ([5]) à l'autoanalyseur Technicon, enfin la numération des noyaux est effectuée par la méthode de Bruemmer et coll. ([6]).

La légèreté de l'avitaminose folique tératogène se trouve vérifiée pour la ratte gestante dont le niveau d'ingestion alimentaire (12,5 g secs/jour), le poids au moment du sacrifice — portée déduite — (222 g), le poids du foie (9 g) et le capital hépatique en P. DNA (2,02 mg), P. RNA (6,43 mg) et N protéique (214 mg) sont rigoureusement normaux.

Il se confirme, d'autre part, que le développement fœtal est au contraire profondément atteint : le nombre moyen de fœtus vivants par portée est réduit de 30 % (5,4 contre 7,7), les résorptions passent de 0,9 à 2,6, le poids moyen de l'embryon carencé est diminué de 40 % (2,04 contre 3,39 g), et enfin tous les embryons sont atteints de malformations parmi lesquelles les plus fréquentes sont le bec-de-lièvre, les anomalies de la queue et les pieds bots.

Sur le plan biochimique, la carcasse, le foie et le cerveau des embryons carencés montrent une réduction considérable de leur stock en azote protéique, P. DNA et P. RNA. Celle-ci s'effectue dans des proportions harmonieuses seulement en ce qui concerne la carcasse, ce dont témoigne le maintien à un niveau normal de ses rapports P. RNA/P. DNA et N. protéique/P. DNA.

En revanche, le foie et le cerveau accusent une réduction d'un cinquième, par rapport à la normale, du taux de leurs protéines cellulaires. Mais la composition et la teneur en acides aminés de celles-ci, ne sont pas modifiées. Il n'y a ici, à la différence des protéines hépatiques de l'animal carencé adulte ([7]), aucune diminution de concentration des acides aminés suivants : glycocolle, sérine, phénylalanine, histidine, acide aspartique et thréonine.

La carence folique provoque, d'autre part, dans les cellules du foie et du cerveau de l'embryon une certaine dissociation de l'interdépendance reliant normalement les taux de P. RNA et N. protéique. En effet, tandis que ce dernier décroît de 20 %, la teneur en P. RNA cellulaire n'est pas significativement modifiée.

Le niveau normal du rapport P. RNA/P. DNA du foie de l'embryon carencé mérite d'être souligné. On sait que ce rapport augmente normalement au cours du développement fœtal ([8]). La très importante inhibition de l'évolution pondérale tant de l'embryon carencé que de son foie seul n'a donc pas impliqué un retard dans la différenciation biochimique de cet organe. S'il en avait été autrement, le rapport P. RNA/P. DNA de celui-ci n'aurait été que de 1,01. C'est, en effet, la valeur du rapport que nous avons enregistrée dans le foie de l'embryon normal, de même poids que le carencé, mais âgé seulement de 19 jours. L'écart entre les deux

rapports est hautement significatif. Sur le plan purement morphologique, il a été également constaté qu'un retard de croissance n'implique pas nécessairement un retard de différenciation chez l'embryon (9).

En bref, la réduction du poids du foie et du cerveau de l'embryon carencé s'explique à la fois par une diminution du nombre de leurs cellules et de la teneur de celles-ci en azote protéique. Mais tandis que le contenu en P. DNA par noyau reste normal dans les cellules hépatiques, il augmente de 26 % dans celles du cerveau, fait dont la signification et l'interprétation nous échappent actuellement. Il reste de plus à déterminer si l'ensemble des perturbations biochimiques que nous avons enregistrées chez l'embryon carencé en acide folique contribuent ou non à expliquer le caractère tératogène de cette avitaminose.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle B. Bourret et M. P. Robin.

(2) M. A. Heltaï, Medical Research Director, American Cyanamid Cy, nous a fourni gracieusement l'acide x-méthylfolique.

(3) Y. Moulé, *Arch. Sc. Physiol.*, 7, 1953, p. 241.

(4) E. J. Conway, *Microdiffusion analysis and volumetric errors*, Crosby Locwood, London, 1 vol., 1957.

(5) S. Moore et W. H. Stein, *J. Biol. Chem.*, 192, 1951, p. 663.

(6) J. H. Bruemmer, B. L. O'Dell et A. G. Hogan, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 88, 1955, p. 463.

(7) G. B. Nadkarni et A. Sreenivasan, *Proc. Indian Acad. Sc.*, B, 47, 1958, p. 193.

(8) C. Lafarge, et Ch. Frayssinet, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 46, 1964, p. 1045.

(9) A. Giroud, *World. Rev. Nut. Diet.*, 1, 1959, p. 231.

(Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

BIOMÉTRIE. — *Sur la croissance relative de* Notonecta maculata *Fabricius* (*Insectes Hétéroptères*). Note (*) de Mme **Janine Cuzin-Roudy**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Une étude de la croissance relative de *Notonecta maculata* a permis de définir les allométries de croissance de certains organes et de mettre en évidence des gradients et des centres de croissance : un centre de croissance dans le tibia des deux premières paires de pattes, dans le fémur de la troisième, et un centre de croissance thoracique au niveau du second segment du thorax.

Les phénomènes d'allométrie ont souvent été étudiés chez les Arthropodes. Les données, généralement recueillies à partir d'échantillons naturels classés en lots de taille croissante, ne permettent de définir les étapes de la croissance que de façon assez arbitraire. Rares sont les cas où la croissance du groupe peut être comparée à celle des individus qui le composent. Ces difficultés ne se rencontrent pas si l'on choisit comme matériel les Notonectes dont plusieurs espèces ont déjà fait l'objet d'études biométriques ([1]) qui ont montré que la loi d'allométrie simple $y = bx^\alpha$ (Huxley et Teissier, 1936) ([2]) s'applique bien à ce matériel.

Notonecta maculata peut effectuer tout son développement en élevages individuels au laboratoire. Sa croissance s'accomplit en cinq mues; elle est importante : la longueur du corps est multipliée par 5 entre le premier stade larvaire et l'adulte. Les longueurs de certains organes, différenciés dès l'éclosion, sont seulement multipliées par 4 pour le rostre, par 3 pour les tarses de la troisième paire de pattes (palettes natatoires), tandis que celle des élytres est multipliée par 35. Des changements de proportions importants surviennent donc au cours de la croissance de cette espèce.

A chaque mue, l'animal abandonne une exuvie rigide qui garde parfaitement la forme et les dimensions que l'individu avait avant sa mue, et se prête à des mesures précises. Les cinq exuvies et l'imago sont recueillis pour chacun des individus de l'élevage. Pour 50 mâles et 50 femelles, les grandeurs suivantes sont mesurées à chaque stade de la croissance : longueur du fémur (F), du tibia (Ti), et du tarse (Ta) de chacune des trois paires de pattes, la somme des dimensions de ces trois articles donnant une estimation de la longueur des pattes (P_1, P_2, P_3); longueur du rostre (R), de l'abdomen (A) et des élytres (E). Les mesures des articles des pattes sont plus précises que celles des autres dimensions.

Croissance individuelle. — Les relations de croissance sont représentées en coordonnées logarithmiques par des droites de pentes α. Le calcul de α, constante d'équilibre ou « coefficient d'allométrie », qui caractérise la croissance de l'organe y par rapport à celle d'une grandeur de référence x, est fait à partir des données traduites en logarithmes népériens.

Pour une étude rapide de la croissance individuelle, 10 mâles et 10 femelles sont pris au hasard parmi les 100 individus mesurés. La grandeur de réfé-

rence est calculée, pour chacun d'eux, comme la moyenne s des logarithmes des dimensions mesurées avec une précision équivalente, c'est-à-dire les neuf articles des pattes. Sur des graphiques individuels, les points représentatifs de chaque stade larvaire, pour un organe donné, en fonction de s, sont bien alignés. Le point correspondant à l'adulte se trouve en dessous de la droite construite à partir des cinq points de la croissance larvaire, pour certains organes, dont l'accroissement est plus faible à la mue imaginale, fait déjà constaté chez d'autres Insectes. Seule la croissance larvaire est étudiée ici, et les coefficients d'allométrie sont calculés par la méthode de Bartlett ([3]), sans tenir compte du point représentant l'adulte. Une exception est faite pour les élytres dont la croissance est remarquable : leur droite de croissance présente un point d'inflexion entre les stades IV et V. Il y a donc deux phases de croissance, la seconde comprenant le cinquième stade et l'adulte; deux coefficients d'allométrie doivent être calculés.

Les pentes individuelles α, pour chaque organe, ont des valeurs très voisines. Leur variabilité est évaluée par la méthode de classement par rangs applicable aux petits échantillons ([4]). L'écart-type est estimé en moyenne à 0,015 pour les mâles, 0,010 pour les femelles, pour l'ensemble des dimensions mesurées. Les valeurs moyennes des pentes individuelles α sont données dans le tableau I (α moyens).

TABLEAU I.

Coefficients d'allométrie de croissance α moyens (moyennes des pentes individuelles) et β moyens, pour les articles des pattes (F, Ti, Ta), *les pattes* (P_1, P_2, P_3), *le rostre* (R) *l'abdomen* (A) *et les élytres* (E).

	α moyens.		β moyens.	
	Mâles.	Femelles.	Mâles.	Femelles.
F_1	0,990	0,984	0,986	0,983
Ti_1	1,118	1,117	1,117	1,114
Ta_1	0,892	0,900	0,894	0,898
F_2	1,061	1,057	1,066	1,059
Ti_2	1,137	1,136	1,138	1,136
Ta_2	0,953	0,948	0,949	0,951
F_3	1,083	1,080	1,085	1,086
Ti_3	1,007	1,013	1,008	1,014
Ta_3	0,761	0,767	0,756	0,759
P_1	1,009	1,009	1,008	1,006
P_2	1,059	1,058	1,059	1,059
P_3	0,938	0,936	0,933	0,934
R	0,879	0,879	0,878	0,875
A	0,940	0,922	0,951	0,949
E	1,58	1,59	1,60	1,60
	4,84	4,93	4,85	4,86

Croissance moyenne. — Ces résultats montrent que la croissance individuelle obéit bien à la loi d'allométrie et permettent d'envisager une étude plus générale de la croissance de l'ensemble de l'échantillon mesuré (50 mâles et 50 femelles). Y et S étant les moyennes des y et s individuels, à chacun des cinq stades de la croissance larvaire, les coefficients d'allométrie sont évalués par la régression de Y en S : $\beta_{moy} = \text{cov. (Y, S)/var. S}$. Leur précision est estimée d'après les formules données par G. Teissier ([5]). Seules les variances les plus fortes ont été calculées, et les écarts-types les plus élevés atteignent la valeur de 0,03 pour l'ensemble des organes étudiés, chez les mâles et les femelles. Ces coefficients β moyens sont très voisins des α moyens calculés comme les moyennes des pentes individuelles (tableau I). Cette méthode de calcul des coefficients d'allométrie n'est pas applicable aux élytres; les coefficients correspondant aux deux phases de leur croissance sont calculés, pour la moyenne, par la méthode de Bartlett.

Allométries de croissance. — La comparaison des coefficients d'allométrie obtenus par l'une ou l'autre des deux méthodes, pour les différentes grandeurs mesurées montre que :

— la croissance des fémurs et des tibias est isométrique, ou présente une allométrie majorante par rapport à l'ensemble des articles des pattes;

— la croissance des tarses (surtout de Ta_3), celles du rostre et de l'abdomen montrent des allométries minorantes;

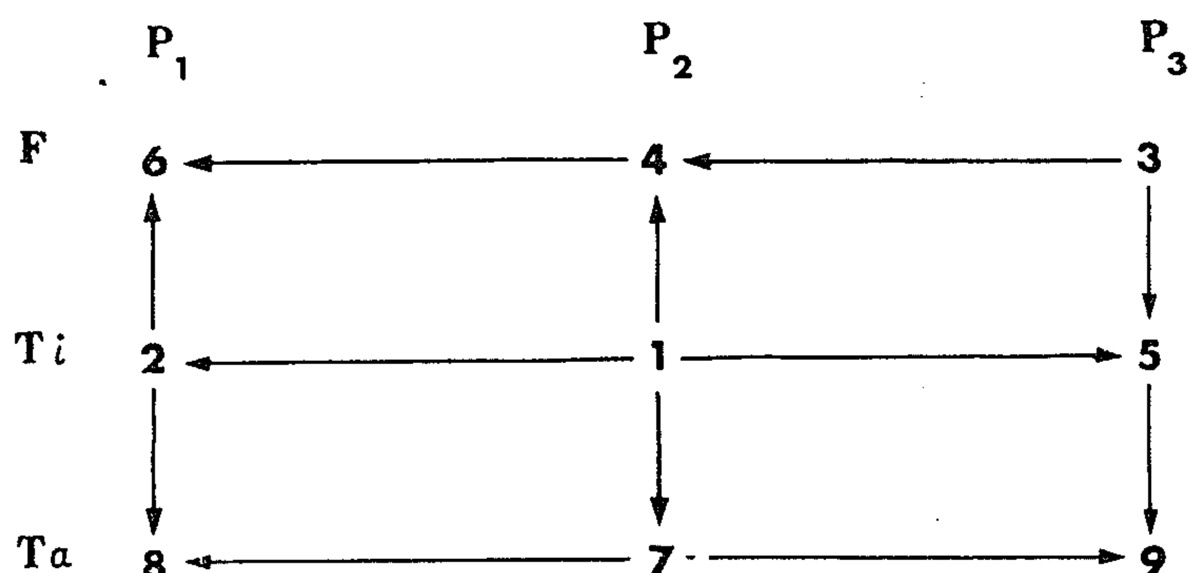
— l'élytre présente une forte allométrie majorante dès la première phase de sa croissance, encore accentuée à la seconde.

Les organes étudiés peuvent être classés selon les valeurs des coefficients β moyens ou α moyens, du plus élevé au plus faible, c'est-à-dire selon leur vitesse de croissance. Ce classement est le même dans les deux sexes : E, Ti_2, Ti_1, F_3, F_2, P_2, Ti_3, P_1, F_1, Ta_2, A, P_3, Ta_1, R, Ta_3.

Gradients et centres de croissance. — Les différences entre les coefficients d'allométrie des articles des pattes permettent de définir des gradients de croissance entre les articles de chacune des pattes, et, le long du thorax, entre les trois paires de pattes : dans P_1 et P_2, le tibia a une croissance plus rapide que le fémur et le tarse. Le centre de croissance de P_1 et de P_2 peut donc être localisé dans le tibia (tableau I). Mais le plus fort coefficient d'allométrie de P_3 est celui du fémur; le centre de croissance se trouve donc dans cet article. A partir des coefficients des pattes P_1, P_2 et P_3, un centre de croissance thoracique peut être mis en évidence au niveau de P_2, qui a le coefficient le plus élevé. Le tableau II résume ces rapports et indique la forme des gradients à l'intérieur des pattes et entre elles. Ces résultats peuvent aussi bien être obtenus à partir des β moyens que des α, et sont valables pour chacun des animaux étudiés individuellement. Il sera intéressant de les comparer ultérieurement à ceux obtenus par Clark et Hersh chez une autre espèce : *Notonecta undulata*.

TABLEAU II.

Gradients de croissance entre les articles des pattes.
Les coefficients d'allométrie de croissance des articles des pattes sont classés de 1 à 9 du plus élevé au plus faible.



Avec un matériel comme *Notonecta maculata*, dont la croissance peut être suivie au laboratoire et chez qui les mesures peuvent être faites avec précision sur les exuvies, il est donc possible d'obtenir des résultats suffisamment précis à partir d'un très petit nombre d'individus (20 mâles et femelles), ce qui est un avantage important dans ce genre d'études.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) F. BERNARD, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, suppl. 23, 1937, p. 1-162; L. B. CLARK et A. H. HERSH, *Growth*, 3, 1939, p. 347-372; G. TEISSIER, *Trav. Stat. Biol. Roscoff*, 9, 1931, p. 29-238.

(2) J. S. HUXLEY et G. TEISSIER, *Nature*, 137, 1936, p. 780.

(3) M. S. BARTLETT, *Biometrics*, 5, 1949, p. 207-212.

(4) A. FISHER et F. YATES, *Statistical tables*, London, 1963, p. 94.

(5) G. TEISSIER, *Biométrie-Praximétrie*, 2, 1961, p. 137-158.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

BIOLOGIE. — *Biologie et morphologie larvaire du* Paraspeonomus vandeli *Coiff.* (*Coléoptères* Bathysciinæ). Note (*) de Mme **Sylvie Deleurance**, transmise par M. Albert Vandel.

Les *Paraspeonomus vandeli* étudiés proviennent de la grotte de Las Souleillos, près de Seix (Ariège). Écologiquement, ils se classent parmi les Coléoptères troglobies les plus délicats à élever, plus difficiles encore que les *Aphænops* (*Trechinæ*). Si nous en avons obtenu la reproduction et la larve, nous ignorons encore le cycle évolutif de cette dernière. Nous savons cependant qu'elle ne s'alimente pas.

La biologie des imagos n'a révélé aucun caractère particulier, à part des réflexes de contact accusés. Ils ont un biotope de vie nettement distinct du biotope de ponte. La femelle pond chaque mois environ un seul œuf, volumineux. Le développement embryonnaire dure à peu près deux mois; il exige un contrôle rigoureux de l'hygrométrie.

Morphologiquement la larve présente l'aspect caractéristique du type larvaire à cycle évolutif contracté : elle est trapue et bourrée de matières de réserve [1]. Son étude nous a permis de reconnaître les affinités qu'elle possède par rapport aux larves décrites de la tribu des *Euryscapiti* dans la sous-famille des *Bathysciinæ* [1].

Elle présente les caractéristiques des larves du type *évolué*, dont nous rappelons les critères :

Mandibules symétriques, dépourvues de rétinacles et de prostheca.

Dents molaires petites, peu nombreuses (ici 8).

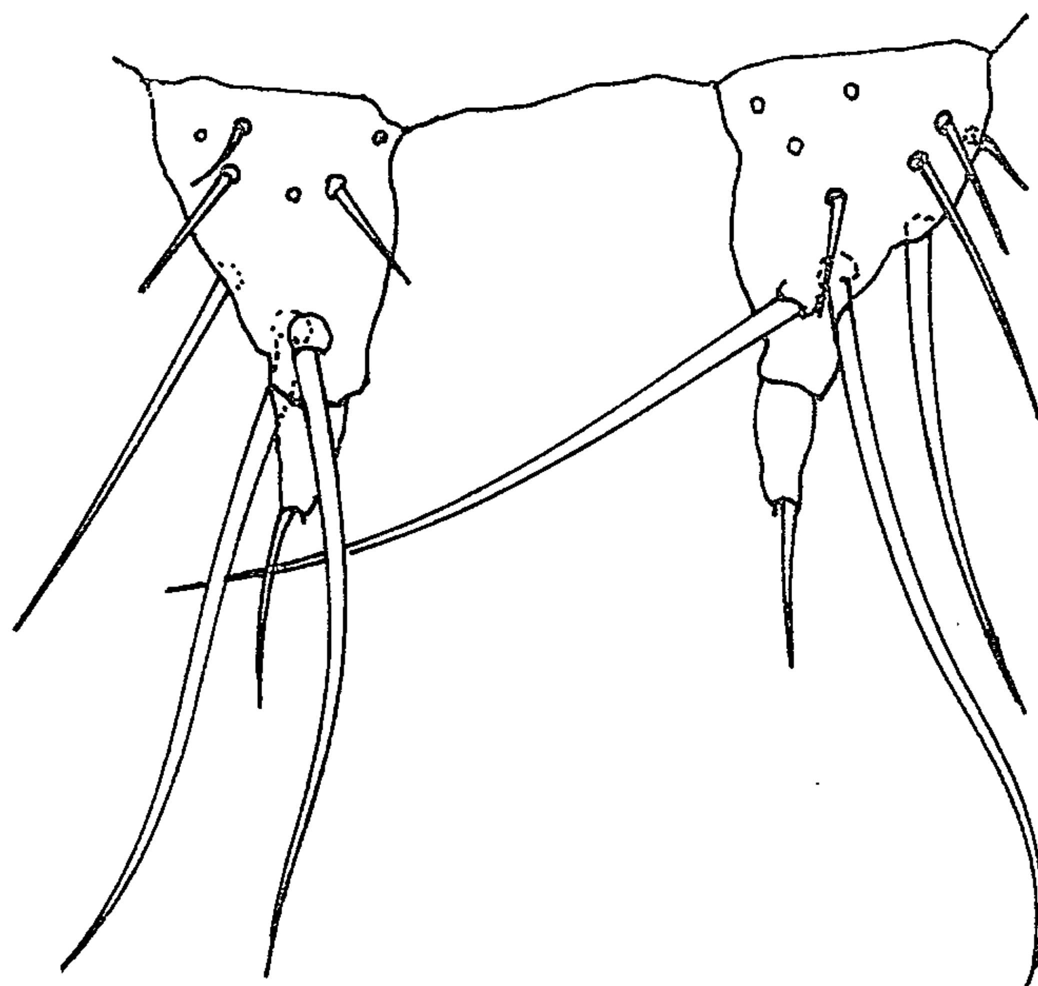


Fig. 1. — Cerques. Face dorsale (G × 290).

Galea à frange longue, fine et peu fournie en cils.

Paraglosses invisibles.

Soies dorsales de la tête, du thorax et de l'abdomen simples. Mais elle s'en distingue par un caractère original : les cerques, bien que courts et munis de soies très développées, sont nettement *biarticulés* (*fig.* 1). En outre on remarque, à la mandibule, qu'à la place habituelle du rétinacle on rencontre une soie, qui en représente peut-être un élément vestigial.

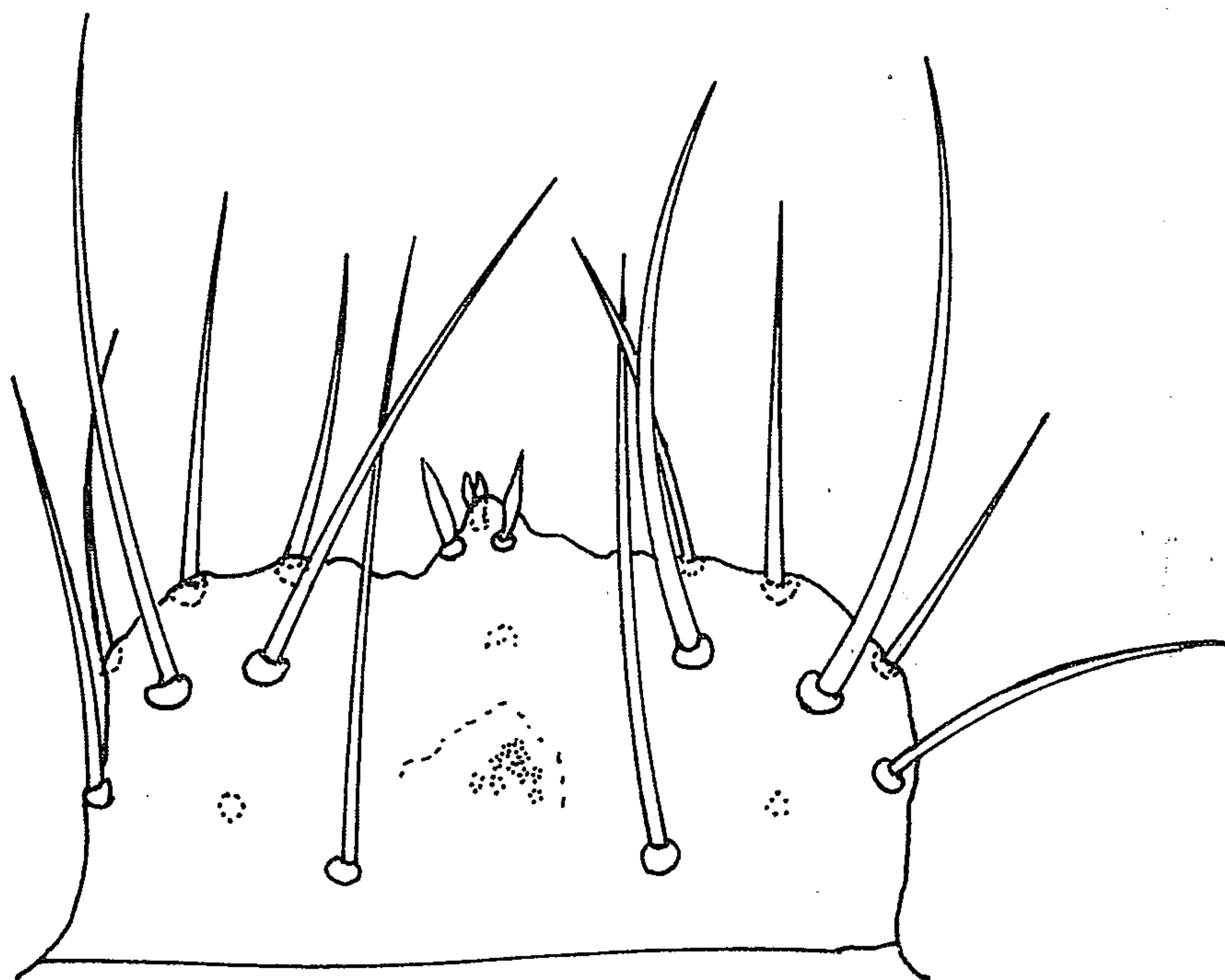


Fig. 2. — Labre. Face dorsale (G × 290).

Par sa morphologie, la larve du *Paraspeonomus vandeli* se classe dans la série phylétique de *Speonomus*. Le labre est haut, rectangulaire, avec des angles latéraux droits, des soies marginales longues, les dorsales implantées en retrait sur la marge antérieure. Les antennes ont une vésicule hyaline allongée, amincie en doigt dans sa partie terminale; une bande pigmentaire ceinture la base du troisième article. Les pièces buccales sont fines. Ses caractères réellement spécifiques portent sur les cerques, biarticulés, et sur un détail du labre (*fig.* 2). Celui-ci forme en effet, dans la région médiane, une avancée — sorte de *nasal* — où se groupent les sensilles coniques. Ces dernières sont de grande taille sur la face dorsale, et au contraire de petite taille sur la face inférieure. On retrouve ce caractère chez le *Cytodromus dapsoides*, mais beaucoup moins accusé.

En conclusion, cette nouvelle larve de *Bathysciinæ* que nous faisons connaître, se montre très proche de celle du *Speonomus longicornis*. D'après notre essai de classification ([1]) son évolution morphologique serait moins avancée. La connaissance du cycle évolutif larvaire, que nous nous efforcerons d'obtenir, contribuera à préciser sa position.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

([1]) S. Deleurance-Glaçon, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 12e série, 5, 1963, p. 1-172.

(*Institut de Neurophysiologie et Psychophysiologie de Marseille,*
31, *chemin Joseph-Aiguier, Marseille,* 9e.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Différenciation de l'appareil génital femelle de* Tenebrio molitor (*Coléoptère*). *Mise en évidence d'une période critique.* Note (*) de M. **Claude Huet**, présentée par M. Étienne Wolff.

La détermination de l'appareil génital femelle de *Tenebrio molitor* se fait à la fin du dernier stade larvaire. La différenciation débute au stade de prénymphe sous l'influence des hormones des glandes prothoraciques.

Dans une précédente publication C. Huet et Th. Lender, 1962 (1) ont montré que l'ébauche génitale femelle de *Tenebrio molitor* se développe au cours de la vie de la prénymphe à partir d'un territoire épidermique privilégié situé contre les sternites VII, VIII et IX. Dans le présent travail, j'ai recherché dans quelles conditions cette bandelette peut différencier l'appareil génital et quel rôle joue le milieu hormonal.

Pour étudier le pouvoir de différenciation de l'ébauche présomptive de l'appareil génital, j'ai transplanté cet épiderme dans des larves et des prénymphes. Ces dernières sont datées d'après la position relative des stemmates par rapport à la cornée cuticulaire (Stellwaag-Kittler, 1954) (2).

Pour analyser l'influence du milieu hormonal, j'ai posé des ligatures sur des prénymphes, soit entre le méso et le métathorax pour éliminer le complexe endocrinien, soit entre la tête et le thorax pour séparer l'influence du cerveau et des corpora allata de celle des glandes prothoraciques.

Résultats. — 1° *Mise en évidence d'une période critique par la méthode des transplantations.* — Les témoins sont constitués par des greffons prélevés chez des prénymphes et transplantés dans d'autres prénymphes. Les hôtes sont fixés à la nymphose. L'étude sur coupe montre que la différenciation des implants se poursuit normalement indiquant que le mode opératoire est sans influence sur la différenciation.

Tableau I.

Type d'expérience.	Nombre.	Résultat.
Greffon de prénymphe dans prénymphe	27	Différenciation + (Témoins)
» » » larve	17	» +
» de larve dernier stade âgée dans prénymphe	9	» +
» larve dernier stade âgée dans larve	12	» —
» » » » jeune dans prénymphe	7	» —

a. Dans un premier type d'expériences les greffons de prénymphes sont implantés dans une larve âgée (taille supérieure à 22 mm). Dans ce milieu l'ébauche génitale poursuit sa différenciation avec individualisation des différentes ébauches, ce qui permet de conclure que le greffon prénymphal possède le pouvoir d'autodifférenciation. A noter que cette

différenciation, accompagnée d'une nette croissance toujours observée dans le milieu larvaire, est d'autant plus complète et rapide que le greffon de prénymphe est plus âgé.

b. Dans un second type d'expériences j'ai éprouvé des implants d'ébauches d'appareil génital femelle de larves de dernier stade larvaire.

Les greffons sont prélevés sur une larve au dernier stade larvaire 2 à 3 jours avant la prénymphose. Si ces greffons sont implantés dans une prénymphe ils se différencient. Certains greffons forment un appareil génital comprenant toutes les ébauches. D'autres greffons ne présentent que les premiers stades de la différenciation.

Si les greffons sont implantés dans les larves qui ne se transforment pas en prénymphe, aucune différenciation ne se produit. L'épiderme continue sa croissance mais garde un aspect larvaire.

Les greffons prélevés sur une larve 2 à 3 jours avant la prénymphose sont donc aptes à réagir au milieu hormonal de la prénymphe mais ne possèdent pas le pouvoir d'autodifférenciation.

c. Dans un dernier type d'expériences j'ai éprouvé des greffons de larves de dernier stade larvaire moins âgés que ceux de l'expérience précédente. Si on les implante dans une prénymphe aucune différenciation ne se produit. L'épiderme garde l'apparence d'une lame de faible épaisseur, sa croissance est toujours beaucoup plus faible qu'en milieu larvaire. Ce type de greffon n'est donc pas apte à réagir au milieu hormonal de la prénymphe. Cette dernière expérience peut être expliquée de deux manières :

— ou bien le greffon doit obligatoirement passer par la fin du dernier stade larvaire qui constituerait alors un milieu favorable à l'acquisition de la détermination, ou bien la détermination du greffon résulte simplement de sa croissance normale.

Ce facteur intervient sûrement car dans le cas de greffons prélevés sur une larve 2 à 3 jours avant la prénymphose et implantés à une prénymphe on observe une différenciation plus ou moins poussée, allant du simple épaississement de la lame épidermique à la réalisation des différents territoires (oviductes, spermathèque, réceptacle séminal). Le greffon aurait alors été prélevé plus ou moins près de la fin du dernier stade larvaire.

2. *Étude du milieu hormonal de la prénymphe*. — Afin de rechercher le lien pouvant exister entre la différenciation de l'ébauche génitale et la composition du milieu hormonal de l'hôte j'ai suivi l'évolution de l'ébauche génitale en l'absence du complexe endocrinien ou en présence des seules glandes prothoraciques.

1° Le complexe endocrinien (cerveau — *corpora allata* et glandes prothoraciques) est éliminé par ligature entre le méso et le métathorax chez des individus au tout début de la prénymphose (18 cas). J'ai pu observer sur coupe (les animaux étant fixés entre 12 et 28 jours après l'ablation) un blocage de la différenciation de l'ébauche génitale et de la gonade

femelle. Chez le mâle on obtient le même résultat au niveau génital mais les testicules évoluent normalement comme le confirme la présence de cystes bourrés de spermatozoïdes. Par contre, si l'élimination du complexe endocrinien de la prénymphe est effectuée plus tardivement (après le stade 4 de Stellwaag-Kittler) ([2]) les appareils génitaux femelles et mâles continuent à se différencier mais plus lentement que chez les témoins.

— Les hormones sont donc nécessaires pendant la durée de la différenciation mais le taux hormonal doit décroître au cours du développement de la prénymphe.

2° Le complexe endocrinien de la prénymphe (cerveau + *corpora allata*) est éliminé par ablation de la tête et lutage de la blessure (18 cas). Dans ce cas l'ébauche génitale se différencie normalement mais garde un volume inférieur aux témoins.

Il ressort de ces expériences que les glandes prothoraciques sont responsables de la différenciation normale de l'ébauche génitale de *Tenebrio molitor*.

Conclusion. — L'ébauche génitale femelle de *Tenebrio molitor* est localisée dans l'épiderme des sternites VII à IX. Cette ébauche acquiert sa détermination au cours du dernier stade larvaire. Dans la prénymphe les hormones des glandes prothoraciques provoquent sa différenciation. Si l'ébauche a passé cette période critique, elle peut continuer à se différencier même en présence d'un milieu hormonal larvaire.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

([1]) C. Huet et Th. Lender, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 87, 1962, p. 36-40.

([2]) F. Stellwaag-Kittler, *Biol. Zbl.*, 73, 1954, p. 12-49.

(*Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N.,*
Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action des rayons X sur la lignée germinale et la régénération de l'appareil génital d'*Asterina gibbosa *Penn (Échinoderme)*. Note (*) de M. **Michel Huet**, présentée par M. Étienne Wolff.

Asterina gibbosa (Penn) présente une lignée germinale distincte de la lignée somatique. Plus sensible que les tissus somatiques, le tissu germinal peut être détruit par les rayons X. Dans ce cas, une gonade excisée ne peut se régénérer. Cette régénération est possible si un lot de cellules germinales (anneau aboral non irradié) a été respecté.

Dans des expériences antérieures, Lender et Huet ont constaté que, chez *Asterina gibbosa*, les gonades excisées régénèrent [1]. On y trouve des éléments germinaux jeunes. On peut se demander quelle est l'origine de ces éléments. Proviennent-ils de l'anneau aboral, qui contient des cellules germinales, ou se forment-ils sur place [2] ? D'autre part, une gonade peut-elle se régénérer en l'absence des éléments germinaux ? Pour cela, nous avons irradié des *Asterina gibbosa* d'un rayon de 5 mm en moyenne. Des expériences préliminaires nous ont permis de choisir une dose qui lèse les éléments germinaux, mais qui permet la régénération somatique. Celle-ci se déroule comme dans une astérie non irradiée avec cependant un léger retard dans le cas de l'irradiation totale.

Méthode. — L'appareil utilisé est un Picker-X-Ray. La distance objet-anticathode est de 10 cm, l'intensité de 10 mA et la tension de 60 kV. Dans ces conditions, le débit obtenu est de 800 r/mn. L'irradiation s'effectue en deux temps : premier temps : irradiation de 7 mn, soit 5 600 r; deuxième temps : irradiation de 4 mn, soit 3 200 r. Les deux séances d'irradiation sont espacées de 24 h. Pendant l'irradiation, l'astérie, placée dans une boîte de Petri, repose sur du coton hydrophile imbibé d'eau de mer et de chlorétone à 2 ‰. Deux types d'irradiations ont été pratiquées : des irradiations totales et des irradiations partielles. Dans ce dernier cas, le pôle aboral contenant l'anneau aboral est protégé par une pastille de plomb de 1 mm d'épaisseur. Les astéries témoins ne sont pas irradiées.

Tableau I.

Type d'irradiation.	Nombre d'animaux		État des cellules dans le canal et la gonade irradiés.	Régénération	
	Janvier.	Octobre.		du canal.	de la gonade.
Totale	5	5	Pycnose	+	—
Partielle	6	7	Cellules lésées et normales	+	+
Témoins (non irradiés)	6	7	Normal	+	+

Deux mois après l'irradiation, on provoque la régénération par ablation d'un interradius. En même temps, une gonade est prélevée. Les animaux sont fixés après deux ou trois mois de régénération.

Résultats. — 1° *Étude des gonades prélevées au moment de l'excision de l'interradius.* — *a.* Chez les témoins, les gonades contiennent de petits et de gros éléments germinaux serrés les uns contre les autres.

b. Chez les astéries irradiées, mais dont l'anneau aboral a été protégé, on distingue des éléments de taille moyenne, de gros éléments germinaux et des lacunes comblées par un tissu qui ressemble à celui du rachis génital.

c. Chez les astéries irradiées totalement, les gonades présentent des lacunes très nombreuses. Les éléments germinaux sont encore visibles mais difficiles à caractériser. Nous avons cependant pu observer une division de cellule germinale sur 10 gonades examinées.

2° *Étude des astéries après deux ou trois mois de régénération.* — *a.* Les astéries non irradiées. Dans l'anneau aboral et le canal génital, les cellules germinales sont normales; dans les gonades, les acini sont remplis de cellules de toutes tailles (ce sont des cellules germinales femelles).

b. Les astéries irradiées totalement possèdent un anneau aboral avec des éléments pycnotiques. Dans les canaux, on distingue un tissu difficile à caractériser mais qui ressemble à celui du rachis génital. On peut y observer des cellules germinales, mais les éléments cellulaires ne sont pas nets à l'observation. Les gonades restées en place présentent une disparition quasi complète des acini, la paroi est épaissie. Le tissu germinal a régressé; seuls des déchets cellulaires sont visibles. Parfois une cellule germinale femelle peut encore être identifiée. Au niveau de l'interradius régénéré, le canal s'est reformé, mais nous n'avons pas observé de gonade régénérée.

c. Les astéries irradiées partiellement. La structure de l'anneau aboral non irradié est identique à celle de l'anneau aboral des témoins. Cependant, quelques cellules germinales ont été touchées par le rayonnement. Dans le canal, on distingue des cellules d'aspect normal mélangées à des cellules qui manifestent des radiolésions (chromatine condensée en flaques). De nombreuses cellules saines sont en division. Les gonades restées en place peuvent être plus petites. Elles contiennent, en général, soit de grosses cellules germinales, soit de petits éléments radiolésés. Dans l'interradius régénéré, le canal et la gonade se sont reformés; celle-ci contient de petits éléments germinaux sains qui proviennent de l'anneau aboral non irradié.

Conclusions. — Les expériences montrent que, chez *Asterina gibbosa*, il existe une lignée germinale plus sensible aux rayons X que la lignée somatique. Après irradiation totale, la lignée germinale est détruite, bien que la régénération somatique se fasse. Les gonades irradiées ne contiennent

plus que des éléments germinaux pycnotiques. La gonade excisée ne se régénère pas; le canal génital régénéré est visible. Son extrémité montre simplement une légère tendance à la dilatation sans présence de cellules germinales.

Si une partie du tissu germinal n'a pas été irradiée (anneau aboral), la régénération de la gonade est possible. Les éléments germinaux sains de l'anneau aboral migrent vers l'extrémité du canal génital régénéré par suite d'un appel dû à la blessure. Leur accumulation provoque la formation d'un sac gonadique. Les gonades irradiées contiennent à côté d'éléments pycnotiques de petites cellules germinales saines. Le stock de cellules germinales de la gonade doit donc continuellement se renouveler à partir d'une réserve germinale localisée dans l'anneau aboral.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) Th. Lender et M. Huet, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2447.

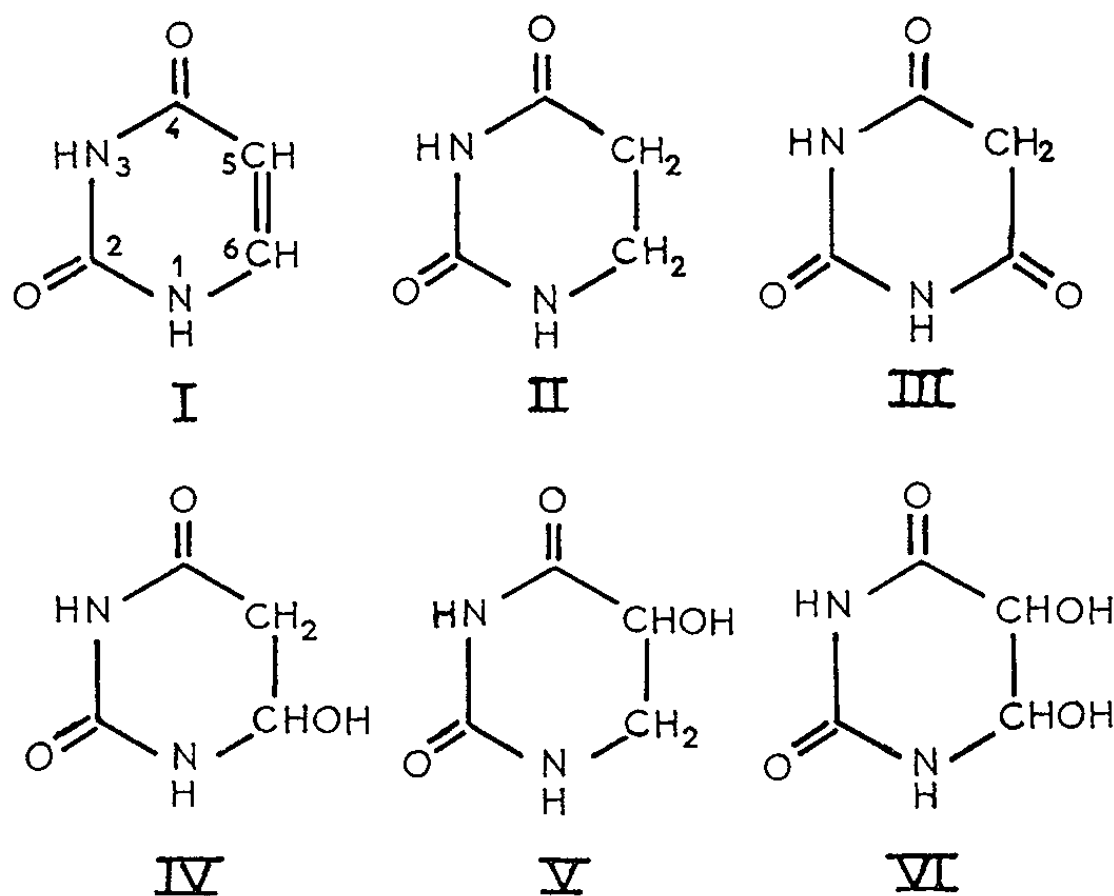
(2) Th. Lender et R. Delavault, *L'origine de la lignée germinale*, Hermann, Paris, 1964, p. 177-189.

(Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N.,
Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.

RADIOBIOLOGIE. — *Effet des rayons γ sur le dihydrouracile en solution aqueuse.* Note (*) de MM. **Guy Vincendon, André Cier** et **Claude Nofre**, transmise par M. René Fabre.

L'action des rayons γ sur le dihydro-5.6 uracile en solution aqueuse a été étudiée en présence et en absence d'oxygène. Parmi les produits identifiés, les principaux sont l'acide barbiturique, l'uracile et l'hydroxy-6 dihydrouracile, ce qui témoigne d'une attaque préférentielle sur la position 6.

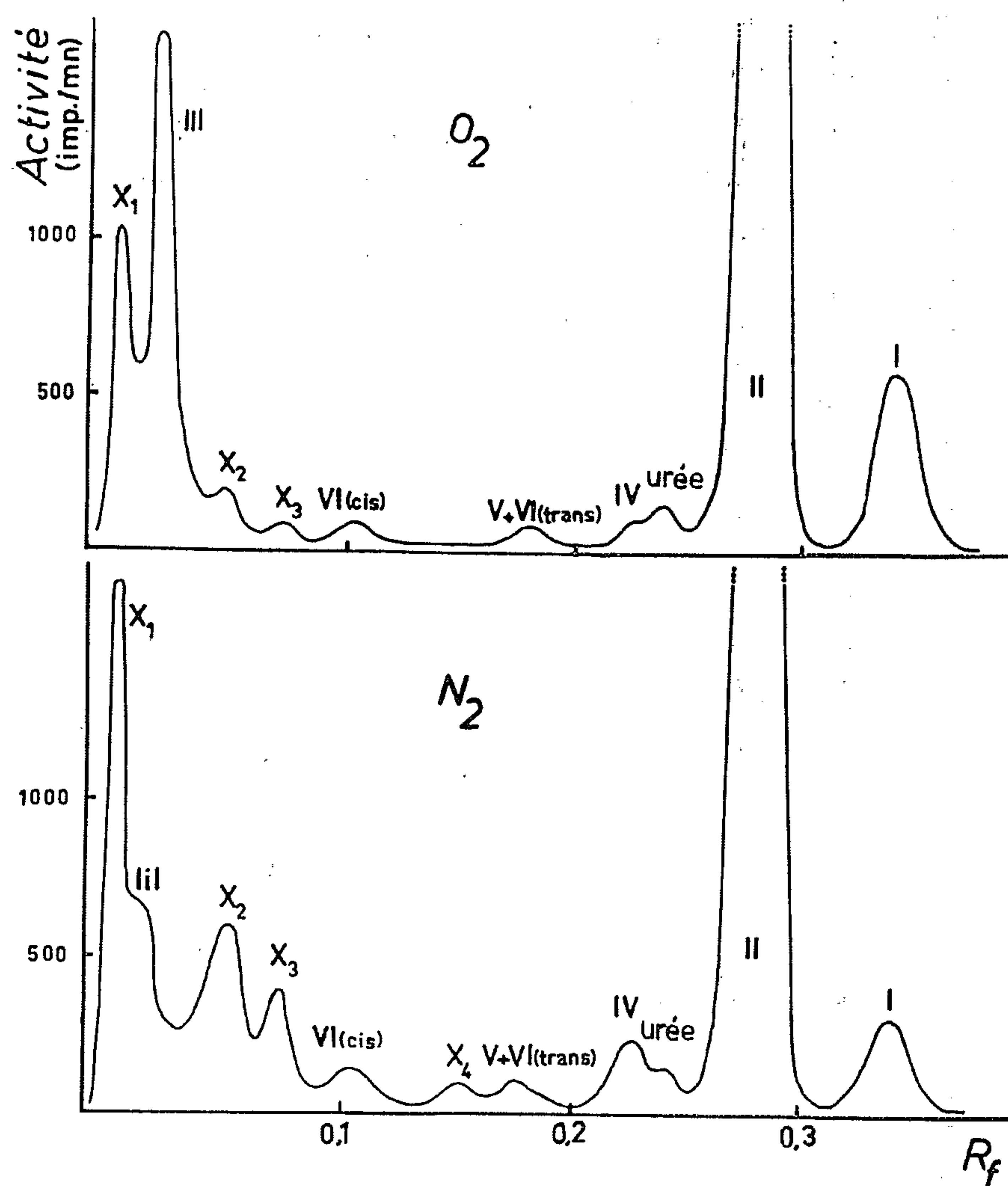
Les bases pyrimidiques (uracile I, thymine et cytosine) sont parmi les constituants des acides nucléiques les composés les plus sensibles à l'action des rayonnements ionisants qui les transforment, en solution aqueuse, en dihydro-5.6 uracile II, en dihydro-5.6 thymine et en leurs dérivés hydroxylés [(1), (2), (3)]. Des travaux en cours nous ayant montré que la quantité de dihydrouracile (DHU) formé lors de l'irradiation γ de l'uracile est loin d'être négligeable, même en présence d'oxygène, il nous a paru intéressant d'étudier la destinée radiochimique du DHU.



Des solutions aqueuses non tamponnées de DHU (10^{-3} M) ont été irradiées, soit en présence d'air, soit en atmosphère d'azote, par des rayons γ émis par du cobalt 60, à un débit de 10^3 rad/mn vérifié par dosimétrie de Fricke au sulfate ferreux (G = 15,6), la dose totale absorbée étant de 200 000 rad. Les solutions sont analysées qualitativement, après lyophilisation, par chromatographie sur papier Whatman n° 1, en technique descendante mono ou bidimensionnelle, dans plusieurs solvants : propanol-eau (10 : 3 en vol.), *n*-butanol-eau (86 : 14), propanol-eau-ammoniaque (60 : 35 : 5), *n*-butanol-méthanol-acide formique (3 : 1 : 2), éther éthylique-acide acétique-eau (13 : 3 : 1). Les produits ont été détectés soit par leur

absorption (tache sombre) d'un rayonnement ultraviolet centré sur 254 mμ dans le cas des dérivés insaturés, soit par révélation au *p*-diméthyl-aminobenzaldéhyde suivant la technique de Fink et coll. ([4]). Les R_f dans le *n*-butanol-eau des produits recherchés sont donnés dans le tableau I.

Les produits formés ont été identifiés par rapport à des composés témoins, soit d'origine commerciale (uracile, acide barbiturique III, DHU), soit synthétisés dans le laboratoire pour l'hydroxy-6 dihydro-5.6 ura-



cile IV [([5]), ([6])], l'hydroxy-5 dihydro-5.6 uracile V ([7]) et les dihydroxy-5.6 dihydro-5.6 uracile *cis* et *trans* VI ([3]).

Pour l'étude quantitative, du dihydrouracile ^{14}C-2 a été préparé à partir d'uracile marqué (activité spécifique : 0,6 Ci/mole) par hydrogénation catalysée par du rhodium sur alumine ([8]). Le DHU obtenu, dont la pureté a été vérifiée par radiochromatographie, contient environ 1 % d'urée préexistante dans l'uracile marqué. Les quantités des produits formés après irradiation, tant en présence d'oxygène qu'en atmosphère d'azote, sont évaluées par radiochromatographie, après développement avec

écoulement continu (60 h) dans le solvant *n*-butanol-eau (*fig.* 1); les valeurs G (molécules formées pour 100 eV absorbés), établies sur cinq essais, sont indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Constitution du mélange obtenu après irradiation du dihydro-5.6 uracile II.

		G.	
Composé.	R_f*.	Air.	Azote.
X_1 (**)	0,00	0,43	0,66
Acide barbiturique III	0,02	0,81	0,25
X_2	0,04	0,08	0,47
X_3	0,06	0,02	0,17
Dihydroxy-5.6 DHU (*cis*) VI	0,09	0,05	0,08
X_4	0,15	0,00	0,04
Dihydroxy-5.6 DHU (*trans*) VI + Hydroxy-5 DHU V	0,17	0,02	0,04
Hydroxy-6 DHU IV	0,22	0,05	0,08
Uracile I	0,34	0,34	0,24

(*) Solvant *n*-butanol-eau (86 : 14); écoulement continu (60 h).
(**) Les composés désignés par la lettre X n'ont pas été identifiés.

D'après ces résultats, il n'existe aucun effet oxygène global, puisque la valeur G de disparition du DHU est de 1,80 en présence d'air et de 2,03 sous azote. Les composés dont la formation est augmentée par suppression de l'oxygène dissous sont toutefois pour la plupart de nature inconnue ($X_{1 à 4}$); ils doivent résulter soit de l'action de l'atome d'hydrogène ou de l'électron hydraté dont on connaît la réactivité avec l'uracile [9], soit d'une déshydrodimérisation. La position 6 du DHU est le site préférentiel de l'attaque homolytique comme en témoigne la présence, en quantité notable, d'hydroxy-6 DHU et d'acide barbiturique. L'oxygène moléculaire paraît surtout jouer sur la formation de l'acide barbiturique et de l'uracile; dans ces conditions, ces composés pourraient être des produits de décomposition d'éventuels peroxo-6 ou hydroperoxo-6 DHU.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) G. SCHOLES, J. F. WARD et J. WEISS, *J. Mol. Biol.*, 2, 1960, p. 379.
(2) R. LATARJET, B. EKERT, S. APELGOT et N. REBEYROTTE, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 1046.
(3) C. NOFRE et A. CIER, in *Electronic Aspects of Biochemistry* (B. Pullman, éd.), Academic Press, New York, 1964, p. 397.
(4) R. M. FINK, R. E. CLINE, C. MC GAUGHEY et K. FINK, *Anal. Chem.*, 28, 1956, p. 4.
(5) A. M. MOORE et C. H. THOMSON, *Can. J. Chem.*, 35, 1957, p. 163.
(6) A. M. MOORE, *Can. J. Chem.*, 36, 1958, p. 281.
(7) C. NOFRE, A. CIER, R. CHAPURLAT et J.-P. MARESCHI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (sous presse).
(8) M. GREEN et S. S. COHEN, *J. Biol. Chem.*, 225, 1957, p. 397.
(9) E. J. HART, S. GORDON et J. K. THOMAS, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 1271.

(*Division de Chimie et Pharmacologie du C.R.S.S.A., 108, boulevard Pinel, Lyon, 3e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude sur le métabolisme de l'acide élaïdique chez des rats carencés en acides gras indispensables* (1). Note (*) de M. **Philippe Lemarchal** et Mme **Nicole Munsch**, présentée par M. Jean Roche.

La transformation de l'acide élaïdique en un diène de forme *trans* a été mise en évidence chez des rats ingérant de la tiélaïdine comme seule source de lipides. La composition en acides gras des phospholipides du foie a été étudiée chez ces animaux et comparée à celle d'animaux soumis à un régime lipidoprive.

Des recherches récentes [(2), (3)] ont prouvé que dans le foie de rat certains isomères géométriques de l'acide linoléique peuvent comme celui-ci subir des réactions de déshydrogénation et d'élongation successives aboutissant à la formation d'acides gras polyéniques supérieurs. Cependant de telles réactions n'ont encore jamais été mises en évidence en ce qui concerne l'acide élaïdique.

Afin de rechercher si la cellule hépatique de rat peut introduire une deuxième double liaison dans la molécule d'acide élaïdique, nous avons soumis de jeunes rats à un régime comportant de la triélaïdine comme seule source de lipides, et étudié les acides gras polyéniques présents dans les phospholipides du foie. Une comparaison a été faite avec des animaux recevant un régime lipidoprive strict.

Conditions expérimentales. — Deux lots de rats mâles Wistar, reçoivent dès le sevrage respectivement un régime lipidoprive, équilibré par ailleurs et un régime identique mais contenant 7 % de triélaïdine pure, dont les acides gras comportent 99 % d'acide élaïdique, la seule impureté décelable étant l'acide stéarique.

Les animaux sont sacrifiés après trois mois d'expérience. Les lipides du foie sont extraits à froid par le mélange méthylal méthanol 80-20 (v/v). Les phospholipides sont séparés sur acide silicique. Une partie d'entre eux est saponifiée en vue du dosage des acides gras totaux. Le reste est transméthylé en présence d'acide sulfurique.

Les méthylesters, purifiés sur acide silicique, sont divisés en trois fractions :

1° Une fraction est analysée par chromatographie gaz-liquide sur diéthylène-glycol-succinate (D. E. G. S.) à 176°;

2° A partir d'une deuxième fraction les principaux méthylesters sont isolés par chromatographie préparative. Chacun d'eux est analysé par diverses méthodes permettant de déterminer la longueur de la chaîne carbonée et le nombre de doubles liaisons (passage successivement sur phases polaire et apolaire, chromatographie en couche mince sur acide silicique imprégné de nitrate d'argent, hydrogénation).

La position des doubles liaisons est déterminée après oxydation par le périodate permanganate et leur géométrie par spectrométrie infrarouge;

3° Une troisième fraction est chromatographiée sur colonne d'acide silicique imprégné de nitrate d'argent en vue du dosage pondéral de l'acide élaïdique ([4]).

Résultats. — Les compositions des phospholipides du foie en acides gras chez les deux types d'animaux sont représentées sur le tableau I.

TABLEAU I.

Composition en acides gras des phospholipides du foie.
Résultats en pour-cent des méthylesters.

Acide gras.	Régime à la triélaïdine. %.	Régime à la triélaïdine. Position et forme des doubles-liaisons.	Régime lipidoprive. %.	Régime lipidoprive. Position des double-liaisons (**).
16:0	14,3 (0,9) (*)	-	15,7 (1,0)	-
16:1	9,9 (0,6)	Δ 9 *cis*	8,8 (0,5)	Δ 9
18:0	11,5 (0,7)	-	19,1 (1,2)	-
18:1	19,0 (4,9)	Δ 9 *cis* et Δ 11 *cis* (2-1) (***)	19,7 (1,5)	Δ 9 et Δ 11 (2-1)
18:1	17,9 (5,5)	Δ 9 *trans*	0	-
18:2 X	7,2 (1,4)	*Voir* tableau II	0	-
18:2	2,1 (0,3)	Non recherchées	3,5 (0,3)	Δ8, 11 et Δ9, 12 (3-1)
18:3	0,7 (0,1)	»	1,7 (0,3)	Δ 5, 8, 11
20:3	9,2 (0,7)	Δ 5, 8, 11, toutes *cis*	17,8 (0,5)	Δ 5, 8, 11
20:4	3,5 (0,7)	Δ 5, 8, 11, 14, toutes *cis*	7,7 (1,1)	Δ 5, 8, 11, 14 et Δ 4, 7, 10, 13 (1-1)
Poids du foie (g)	9,2 (1,7)		8,4 (1,3)	
AG des PL (****) (mg/g de foie)	17,9 (3,1)		16,2 (1,0)	

(*) Écart standard (7 animaux dans chaque série).
(**) Les doubles liaisons de la série lipidoprive sont supposées être toutes de forme *cis*.
(***) Proportions relatives des deux isomères.
(****) Acides gras totaux des phospholipides.

Par rapport aux animaux lipidoprives pris comme témoins on constate, chez les animaux recevant de la triélaïdine, les modifications importantes suivantes :

1° Une diminution de l'acide stéarique, compensée par l'apparition d'acide élaïdique. Si celui-ci occupe la position externe dans la molécule de phospholipide ([5]), il est compréhensible que son incorporation se fasse aux dépens d'acides gras saturés, ceux-ci étant considérés comme fixés en majeure partie dans cette position;

2° Une diminution générale des polyènes de forme *cis*, à l'exception de l'acide arachidonique (il en subsiste encore chez ces animaux).

Ces acides gras sont remplacés par un diène possédant une double liaison *trans* par molécule. L'examen du tableau II montre qu'il donne, par hydrogénation, de l'acide stéarique. Il a donc 18 C en chaîne droite. Il a le comportement chromatographique d'un diène (nombre théorique de carbone et

valeur du R_f en couche mince). L'oxydation livre l'acide pélargonique (monoacide en C 9) et les diacides en C 4 (succinique) et C 5 (glutarique) en quantités équimoléculaires.

TABLEAU II.

Identification du diène X.

Spectre infrarouge		Une double liaison *trans* par molécule
Hydrogénation		Méthylstéarate
Nombres théoriques de C (*)	sur D. E. G. S. 176°	18,6
	sur Apiezon L 203°	17,45
R_f couche mince : acide silicique nitrate d'argent 10-1 (Éluant : éther de pétrole-éther éthylique, 70-30)		0,34
Oxydation	A. G. court	C 9
	A. G. dicarboxylés	C 4 et C 5 (1-1)

(*) Déduits des mesures de temps de rétention (6). Permettent de déterminer le nombre de doubles liaisons quand on connaît la longueur de la chaîne.

Si l'on admet que les animaux supérieurs ne peuvent introduire de double liaison de forme *trans* dans une molécule d'acide gras, ce diène provient nécessairement de l'acide élaïdique ingéré et c'est la double liaison située en position 9 qui est de forme *trans*. La double liaison de forme *cis* peut être située en position 4 ou 5, les deux structures aboutissant aux mêmes produits d'oxydation. Ce point sera précisé ultérieurement.

Il s'agit donc soit de l'acide 5-9 *cis-trans* octadécadiénoïque, soit de l'acide 4-9 *cis-trans* octadécadiénoïque.

Des expériences en cours montreront si ce diène se forme également chez le Rat ingérant de l'acide élaïdique mais supplémenté, soit en acide linoléique, soit en acide oléique.

En conclusion, l'analyse des acides gras des phospholipides hépatiques du Rat ingérant un régime lipidoprive additionné de triélaïdine pure montre qu'il s'est formé à partir du monoène *trans* (l'acide élaïdique), un diène dont la deuxième double liaison est de structure *cis*. Par ailleurs, la composition en acides gras de ces phospholipides accuse d'intéressantes modifications par rapport à celle des phospholipides du foie d'animaux ingérant le régime totalement lipidoprive.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) Mme Matthieu, ainsi que le Professeur Paquot ont réalisé et interprété nos spectres infrarouges. Mlle W. Ziolkowski a collaboré à ce travail.

(2) M. L. Blank et O. S. Privett, *J. Lip. Res.*, 4, n° 4, 1963, p. 470.
(3) W. G. Knipprath et J. F. Mead, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 41, n° 6, 1964, p. 437.
(4) B. De Vries, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 40, n° 5, 1963, p. 184.
(5) J. Raulin, C. Loriette et G. Clément, *Biochim et Biophys. Acta*, 70, n° 6, 1963, p. 642.
(6) Woodford, *J. Lip. Res.*, 1, n° 2, 1960, p. 188.

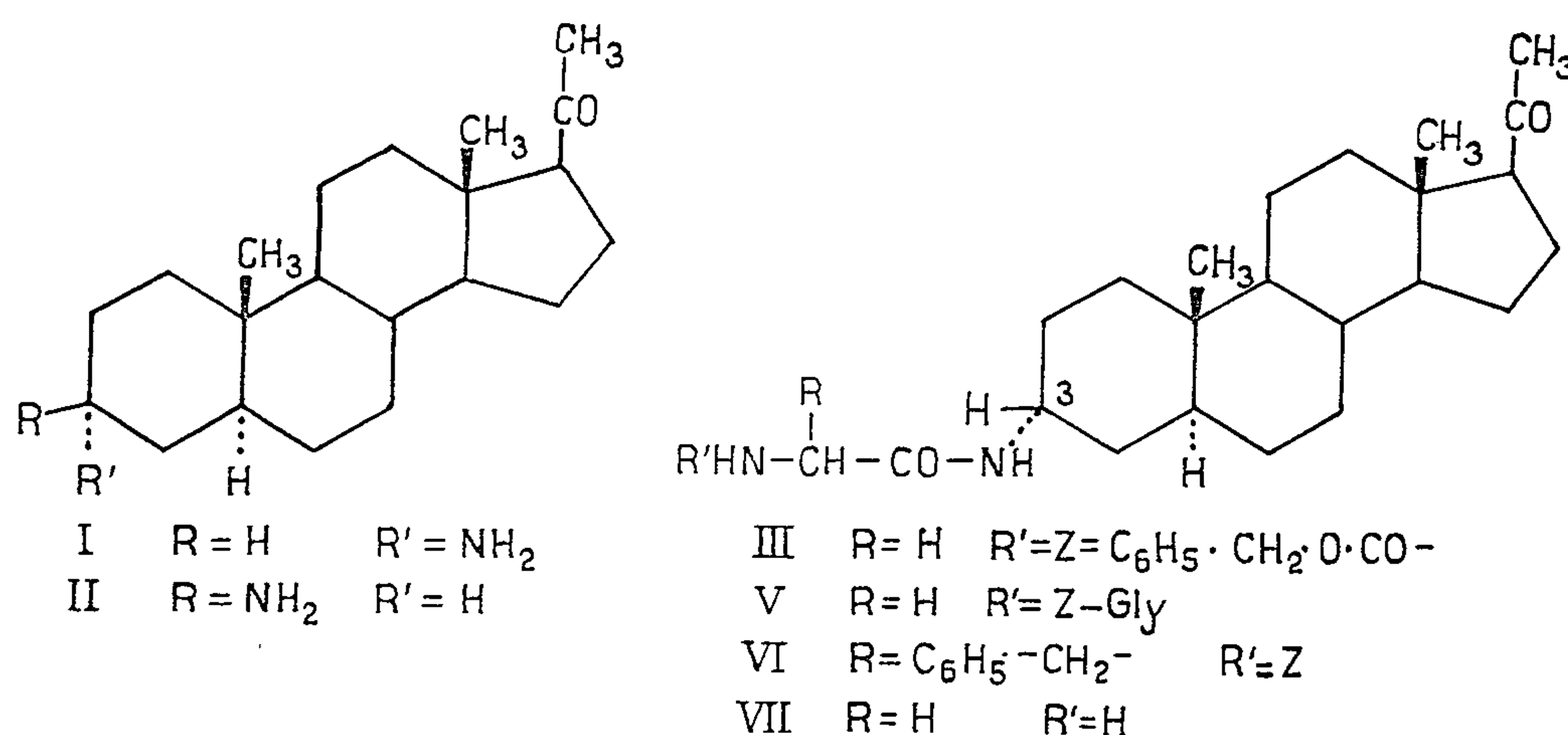
(Centre de Recherches sur la Cellule normale et cancéreuse du C. N. R. S., B. P. n° 8, à Villejuif, Seine.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Stéroïdes liés aux aminoacides et aux peptides.* Note (*) de M. **Nguyen Dang Tâm**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'association des stéroïdes avec des acides aminés ou des peptides mérite de retenir l'attention, et ceci depuis quelque temps déjà. En effet, le mécanisme intime de l'action biochimique des hormones stéroïdes demeure toujours entouré de mystères ([1]). Il convient cependant de retenir le fait significatif signalé par Segal ([2]) : ces hormones seraient capables de remobiliser une partie des possibilités génétiques de la cellule habituellement mises en disponibilité par des liaisons avec des histones.

Une telle association, même temporaire, rendrait possible le transport de ces hormones dans l'organisme, des glandes productrices aux cellules cibles, ainsi que leur passage à travers la membrane cellulaire. Selon la théorie de Danielli, certaines molécules hydrophiles pourraient pénétrer dans les cellules grâce aux pores qui traversent les couches protéiques et lipidiques de la membrane, pores qui ont eux-mêmes des parois protéiques.

Il semble donc du plus grand intérêt de chercher à fixer sur une molécule de stéroïde un acide aminé ou un peptide. La vérification de cette hypothèse de travail était en cours lorsqu'une note récente de G. Pettit et coll. ([3]) portant sur le même type de composés vient m'inciter à publier les résultats déjà acquis dans ce domaine.



La funtumine naturelle (I) ([4]) ou amino-3 α pregnane-5 α one-20, et son isomère 3 β-aminé (II) ([5]), produits de synthèse, ont été choisis comme composantes stéroïdiques, et comme fractions aminoacides, les dérivés N-benzyloxycarbonylés de la glycine (Z-Gly) ([6]), de la L-phénylalanine (Z-Phe), et du dipeptide glycylglycine (Z-Gly-Gly).

En utilisant soit la méthode de Nefkens [7], soit celle de Sheehan [8] ou encore celle de Woodward [9], les produits suivants ont été jusqu'ici obtenus : Z-Gly-funtumine (III, F 213-214°) [10], Z-Gly-iso-funtumine (IV, F 150-151°), Z-Gly-Gly-funtumine (V, F 204,5-208,5°) et Z-Phe-funtumine (VI, F 181-184°).

Ils ont été purifiés par chromatographie préparative sur des couches de gel de silice GF_{254} neutre de 1 mm d'épaisseur, dans le mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (1 : 1). Le contrôle de pureté était effectué au moyen du même éluant sur des couches minces (0,25 mm) du même adsorbant, ainsi que sur celles de gel de silice neutre G. Dans ce dernier cas, les dérivés benzyloxycarbonylés ont été révélés à l'aide de la morine [11].

L'hydrogénolyse en présence du catalyseur de Kuhn et Haas [[12], [13]] a permis d'éliminer le groupement protecteur Z et d'obtenir la glycyl-funtumine (VII) et la glycyl-iso-funtumine (VIII), révélables à la ninhydrine sur des couches minces de gel de silice G neutre.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire des produits préparés contiennent bien les caractéristiques des deux composantes aminoacide et aminostéroïde. Les analyses élémentaires et les spectres de masse sont conformes aux formules attendues. Une publication ultérieure exposera les détails de ces premiers essais.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) P. Karlson, *Perspectives in Biology and Medicine*, 6, 1963, p. 203.

(2) G. P. Talwar, S. J. Segal, A. Evans et O. W. Davidson, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 52, 1964, p. 1059.

(3) G. R. Pettit, A. K. Das Gupta, H. Klinger et J. Occolowitz, *Experientia*, 20, 1964, p. 545.

(4) M. M. Janot, Q. Khuong-Huu et R. Goutarel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1640.

(5) J. Schmitt, J. J. Panouse, A. Hallot, H. Pluchet, P. Comoy et P. J. Cornu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1846.

(6) Notation selon la convention internationale. *Voir* G. T. Young, *Peptides* (*Proceedings of the Fifth European Symposium*, Oxford, 1961, p. 261). Z, benzyloxycarbonyl (= $C_6H_5.CH_2.O.CO$); Gly, glycine ou glycyl; Gly-Gly, glycylglycine ou glycylglycyl; Phe, L-phénylalanine ou phénylalanyl.

(7) G. H. L. Nefkens, G. I. Tesser et R. J. F. Nivard, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 81, 1962, p. 683.

(8) J. C. Sheehan et G. P. Hess, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1067.

(9) R. B. Woodward et R. A. Olofson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1007.

(10) Les points de fusion ont été déterminés au moyen du microscope spécial de Leitz.

(11) K. Randerath, *Chromatographie sur couches minces*, Gauthier-Villars, Paris, 1964, p. 116.

(12) R. Kuhn et H. J. Haas, *Angew. Chem.*, 67, 1955, p. 785.

(13) R. A. Boissonnas, St. Guttmann et P. A. Jaquenoud, *Helv. Chim. Acta*, 43, 1960, p. 1481.

(*Institut de Chimie des Substances Naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Intervention des anti-inflammatoires dans les phénomènes de transglucosidation liés à l'uridine diphosphate glucose.* Note (*) de M. **Joseph Tabone** et Mlle **Gisèle Jacobelli**, présentée par M. Pierre Lépine.

Les anti-inflammatoires de synthèse : phénylbutazone ou 3.5-dioxo-1.2 diphényl-4-*n*-butyl pyrazolidine et oxyphénylbutazone ou 3.5-dioxo-1-phényl-2-*p*-hydroxyphényl-4-*n*-butyl pyrazolidine se fixent sur les uridine diphosphate glucose-anthranyl transférases sur un site immédiatement voisin de celui occupé sur cette enzyme par l'uridine diphosphate glucose. Nous émettons l'hypothèse qu'une relation pourrait exister entre ce fait et certains effets exercés par ces anti-inflammatoires. Contrairement à ces derniers, les hormones à action anti-inflammatoire étudiées : cortisone et hydrocortisone ne se fixent pas sur ces transférases.

Les recherches que nous poursuivons sur la structure physicochimique et la signification biologique des nucléosides diphosphate glucose-acyl transférases que nous avions découvertes il y a quelques années [(1), (2)] nous ont conduit à étudier l'action de certaines substances anti-inflammatoires sur les transglucosidations catalysées par ces enzymes.

Techniques. — Nous avons utilisé l'uridine diphosphate glucose-anthranyl transférase obtenue, soit à partir de lentilles en voie de germination, soit à partir de *B. megaterium.* La préparation de ces enzymes [(3), (4)] ainsi que la technique du dosage de l'ester glucosidique de l'acide anthranilique (3) ont déjà été décrites. Les substances anti-inflammatoires étudiées sont la 3.5-dioxo-1.2-diphényl-4-*n*-butyl pyrazolidine ou phénylbutazone (PB), la 3.5-dioxo-1-phényl-2-*p*-hydroxyphényl-4-*n*-butyl pyrazolidine ou oxyphénylbutazone (OPB), la cortisone (C) et l'hydrocortisone (HC).

Résultats. — Nous avons étudié l'action des quatre substances anti-inflammatoires sur la biosynthèse de l'ester β-glucosidique de l'acide anthranilique lorsque cette synthèse est effectuée en présence d'une dose donnée d'acide anthranilique et de doses variables de substance anti-inflammatoire. Ces dernières substances ont été introduites dans le milieu réactionnel à des taux considérablement inférieurs à celui de l'acide anthranilique. Les résultats de cette étude sont reproduits sur le tableau I.

Nous avons également analysé la nature de l'inhibition exercée par la phénylbutazone et l'oxyphénylbutazone en adoptant la méthode de Lineweaver et Burk (5). Ces résultats sont reproduits sur la figure 1.

Discussion. — Les anti-inflammatoires de synthèse et les hormones à action anti-inflammatoire que nous étudions ne se comportent pas de la même façon vis-à-vis des transglucosidations qui nous intéressent : les premières substances inhibent ces transglucosidations, les secondes sont sans effet sur elles (tableau I).

L'activité manifestée par les anti-inflammatoires de synthèse est importante : à la concentration de 6.10^{-5} M par exemple, l'oxyphénylbutazone

TABLEAU I.

Action des anti-inflammatoires sur la synthèse de l'ester glucosidique de l'acide anthranilique.

Concentrations finales (mM).		Pourcentage d'ester glucosidique synthétisé.							
		Enzyme microbienne (*) (0,3 N Kjeldahl ‰).				Enzyme végétale (*) (0,7 N Kjeldahl ‰).			
Acide anthranilique (*).	Anti-inflammatoires (*).	PB.	OPB.	C.	HC.	PB.	OPB.	C.	HC.
11...........	0	100	100	100	100	100	100	100	100
11...........	0,48	53	–	100	100	25	19	100	100
11...........	0,24	61	76	100	100	41	30	100	100
11...........	0,12	69	80	100	100	54	39	100	100
11...........	0,06	80	94	100	100	77	52	100	100

(*) Le milieu réactionnel renferme, en outre, de l'Uridine diphosphate glucose brut [1] et du phosphate de soude à la concentration finale de M/20 (pH 6,6). L'incubation est de 5 h à 37°.

inhibe environ 50 % du transfert du glucose lié à l'uridine diphosphate glucose, du moins lorsque ce transfert est catalysé par la transférase végétale.

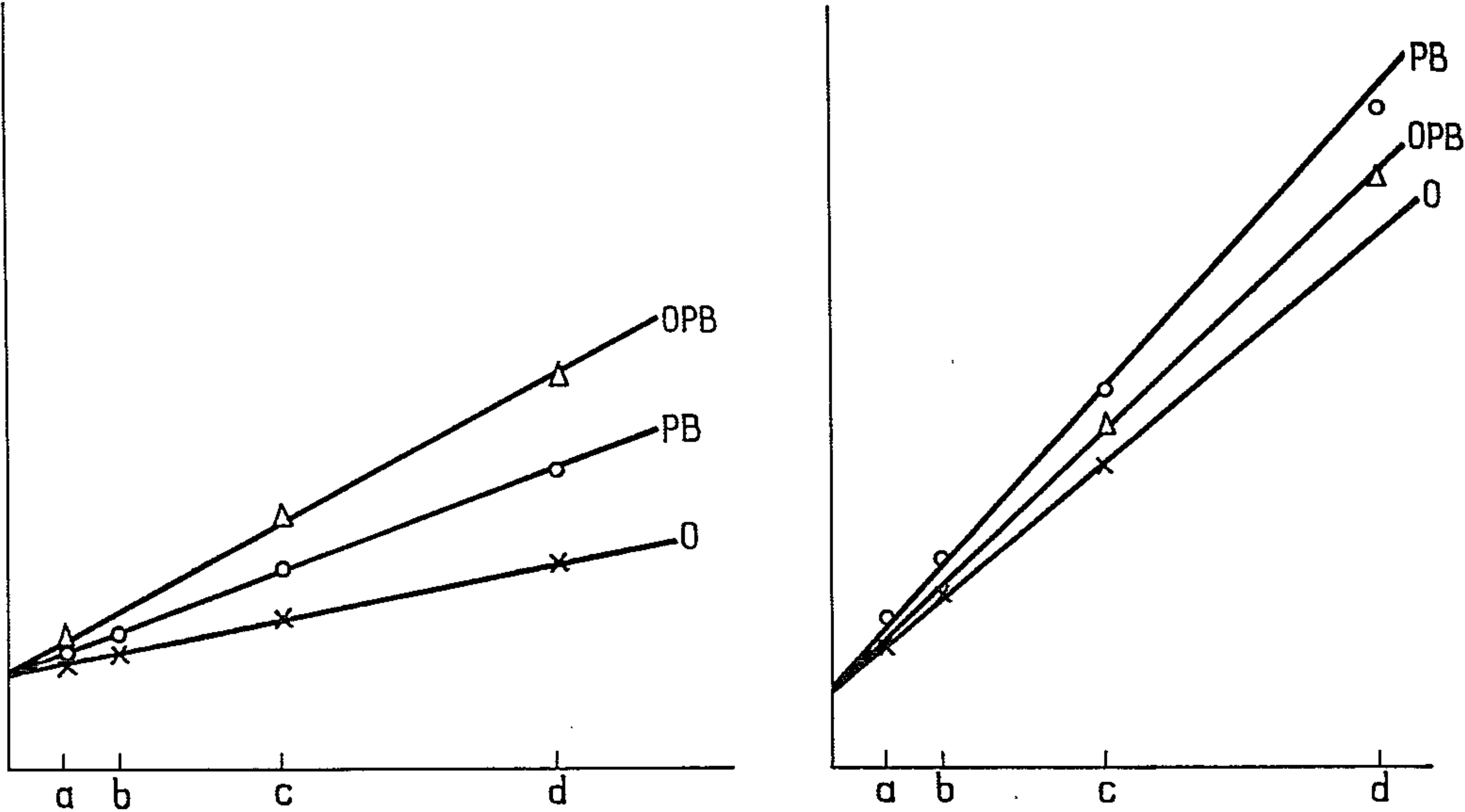


Fig. 1. — Étude analytique de l'inhibition des transférases par les anti-inflammatoires de synthèse.

(Représentation graphique selon Lineweaver et Burk.)

On porte en abscisse : les inverses des concentrations finales d'acide anthranilique; ces concentrations sont : *a*. 22 mM; *b*. 11 mM; *c*. 4,4 mM; *d*. 2,2 mM. On porte en ordonnée : les inverses des concentrations finales de l'ester synthétisé. Le milieu réactionnel est celui indiqué sur le tableau I. L'incubation est de 5 h à 37°. Biosynthèse en absence d'inhibiteur : (O); en présence d'inhibiteurs : (PB), (OPB). Les concentrations finales de PB et OPB sont de 0,06 mM.

Ces substances se comportent comme des inhibiteurs compétitifs de l'acide anthranilique (*fig.* 1), c'est-à-dire qu'elles se fixent sur l'enzyme végétale et sur l'enzyme microbienne sur le site que peut occuper sur ces enzymes l'acide anthranilique quand il accepte le glucose de l'uridine diphosphate glucose : les anti-inflammatoires de synthèse occupent donc, sur les uridine diphosphate glucose-acyl transférases que nous étudions, le site immédiatement voisin de celui occupé, sur ces mêmes enzymes, par le nucléotide.

L'enzyme végétale est plus fortement inhibée par l'oxyphénylbutazone qu'elle ne l'est par la phénylbutazone; l'enzyme microbienne se comporte vis-à-vis de ces deux substances d'une façon inverse : elle est plus sensible à l'action de la phénylbutazone qu'à celle de l'oxyphénylbutazone (tableau I). Le fait que les deux transférases ont une affinité inverse vis-à-vis de deux substances qui se fixent cependant sur le même site pourrait signifier que ces deux transférases sont différentes, au moins quant à la structure physicochimique d'un des deux sites actifs.

Des recherches précédentes nous avaient montré que la benzylpénicilline [(4), (6)] et aussi certaines hormones de croissance végétales (7) se fixaient, elles aussi, sur les glucose-acyl transférases que nous étudions et qu'elles s'y fixaient sur un site immédiatement voisin de celui sur lequel se fixent les nucléotides. Nous avions alors émis l'hypothèse qu'en occupant un tel site ces substances pouvaient exercer une influence sur le métabolisme ultérieur du nucléotide et, en particulier, sur l'intégration du glucide lié au nucléotide dans les molécules polyosidiques complexes. Cette hypothèse, les conclusions de la présente étude et aussi ce que nous savons depuis longtemps sur la constitution chimique des constituants des tissus inflammatoires nous conduisent naturellement à nous demander si des nucléosides diphosphate-glucide-acyl transférases du même type que celles que nous avons caractérisées chez les végétaux supérieurs et chez certains microorganismes existent aussi dans les tissus d'animaux supérieurs. La présence de telles enzymes dans ces tissus, et particulièrement dans les tissus inflammatoires eux-mêmes, permettrait de définir, en partant des données de la présente étude, tant le mécanisme de certains des effets exercés par certains anti-inflammatoires que le mécanisme de formation de la lésion inflammatoire elle-même.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) D. Tabone, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1521.
(2) D. Tabone et J. Tabone, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 302.
(3) J. Tabone, G. Jacobelli et D. Tabone, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 1497.
(4) J. Tabone, G. Jacobelli et L. Dlucznewicz, *Ann. Inst. Pasteur*, 104, 1963, p. 771.
(5) Lineweaver et Burk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 658.
(6) J. Tabone, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 1009.
(7) J. Tabone et G. Jacobelli, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1533.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

PHARMACOLOGIE. — *Étude sur la nature de l'inhibition de l'activité endopeptidasique de la trypsine par un inhibiteur extrait de la parotide de Bœuf* [1]. Note (*) de MM. **Philippe Jeanteur** et **Étienne Fournier**, présentée par M. Léon Binet.

L'inhibiteur parotidien « zymofren » est partiellement purifié sur résine Dowex 1 × 2. Le produit purifié est soumis à une étude cinétique qui tend à montrer que l'inhibition se fait par un mécanisme compétitif.

En présence de sulfate de protamine comme substrat, une concentration de 0,3 μg/ml en inhibiteur purifié diminue de moitié l'affinité apparente de l'enzyme pour le substrat.

Un certain nombre d'inhibiteurs naturels de la trypsine, dont le premier a été obtenu cristallisé en 1936 par Kunitz et Northrop [2] à partir du pancréas de Bœuf, ont pu être extraits de sources diverses. Ce sont généralement des substances de nature protéique dont le poids moléculaire se situe entre 6 000 et 30 000 [3]. Les premières études cinétiques concernant ces inhibiteurs [[4], [5], [6]] semblaient montrer le caractère non compétitif de l'inhibition. Des travaux plus récents de Green [7] tendent à prouver au contraire que l'inhibition est du type compétitif.

Un inhibiteur de nature polypeptique extrait de la parotide de Bœuf est utilisé en thérapeutique sous le nom de « zymofren ». Son étude cinétique n'ayant pas été faite, il nous a paru intéressant de préciser son comportement sous cet aspect afin de pouvoir éventuellement l'apparenter par son mécanisme d'action aux inhibiteurs déjà décrits.

Nous lui avons fait subir auparavant une purification par chromatographie sur résine. Le « zymofren » est ajouté directement sur une colonne Dowex 1 × 2, 200-400 « mesh » forme chlorure. Une élution discontinue est réalisée en utilisant successivement de l'eau distillée puis de l'acide chlorhydrique de normalités successives 0,1, 0,2, 0,5 et 1 N. Le dosage des protéines dans la fraction inhibitrice soumise à l'expérimentation cinétique a été effectué par la méthode de Folin [8] en utilisant la trypsine comme protéine d'étalonnage.

Deux substrats ont été utilisés à des fins différentes :

— le sulfate de protamine (endopancrine lot SV 67) substrat de choix pour la trypsine puisqu'il contient environ 68 % de résidus arginine [9] a été réservé aux mesures cinétiques;

— le chlorhydrate de l'ester méthylique de N, α, *p*-toluène sulfonyl-L-arginine ou (T. S. A. M. E.) nous a servi à détecter la présence de l'inhibiteur dans les différentes fractions de chromatographie. La pureté de ce produit que nous avons préparé par synthèse [10] a été vérifiée par chromatographie sur papier. Ce substrat est intéressant pour un test qualitatif en raison de sa simplicité d'emploi et du fait que son hydrolyse par la

trypsine reste d'ordre nul pendant la quasi-totalité de la réaction. La difficulté de mesurer un K_M pour le substrat, attribuée récemment à un effet allostérique entraînant une activation par excès de substrat ([11]), nous a conduits à utiliser la protamine pour les mesures cinétiques.

L'enzyme utilisée a été la trypsine Choay cristallisée exempte de sels (lot XB 258-titre : 10 000 unités S. T. au milligramme) et la trypsine Worthington (contenant 50 % de $MgSO_4$ qu'on élimine par dialyse). La mesure de l'activité enzymatique se fait par titration continue à pH constant en milieu non tamponné KCl 0,2 M atmosphère d'azote. La

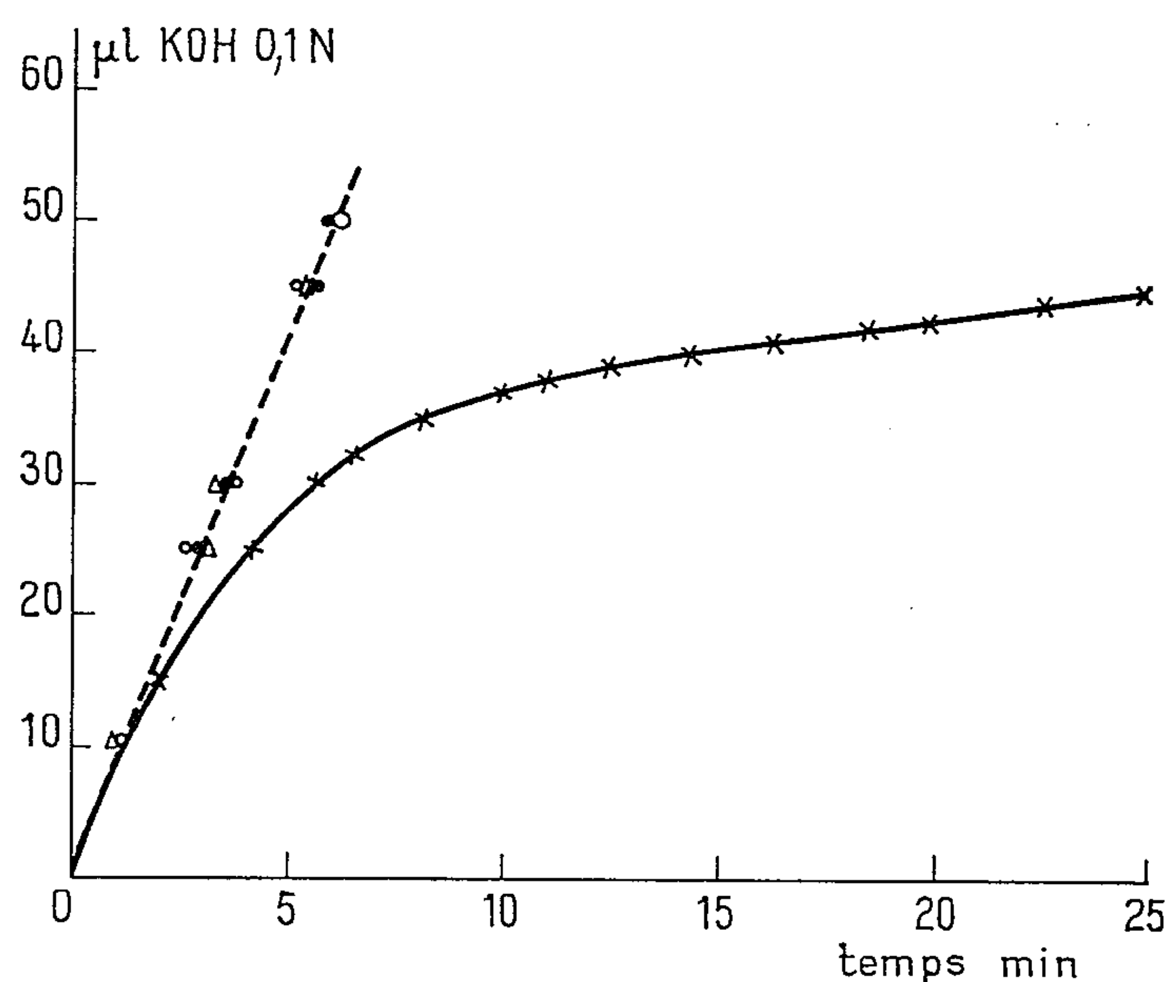


Fig. 1. — Cinétique de l'hydrolyse du T.S.A.M.E. par la trypsine (0,5 µg/ml) en l'absence (- - -) et en présence des fractions chromatographiques F_1(+), F_2(○), F_3(●) et F_4(▲).

trypsine est ajoutée au mélange substrat et inhibiteur une fois atteint l'équilibre thermique. Sa concentration finale est de 0,5 µg/ml.

Nous avons étudié l'influence sur la vitesse de réaction de la concentration en substrat dans la gamme de 0,05 à 0,4 mg/ml. Les résultats ont été représentés graphiquement par la méthode d'Eadie ([12]). En portant la vitesse de réaction V en fonction de V/S, on obtient théoriquement une droite dont la pente est égale à — K_M et l'ordonnée à l'origine égale à la vitesse maximale V_M. Deux concentrations en inhibiteur ont été utilisées : 0,44 et 0,88 µg/ml.

La chromatographie du « zymofren » dans les conditions décrites conduit à séparer quatre fractions principales. De ces quatre fractions, seule la première F_1 non retenue par la colonne et éluée avec l'eau distillée, s'est avérée inhibitrice (*fig.* 1). En effet, la réaction témoin de même que les

réactions en présence des fractions F_2, F_3 et F_4 sont linéaires et correspondent à des vitesses identiques. La vitesse de réaction en présence de la fraction F_1 diminue au contraire très rapidement au cours de l'hydrolyse car il y a déplacement du substrat par l'inhibiteur, ce qui permet déjà de préjuger de la nature compétitive de l'inhibition. C'est sur cette fraction F_1 qu'ont porté les études cinétiques.

L'influence de la concentration en substrat sur la vitesse de réaction en l'absence et en présence de l'inhibiteur à deux concentrations différentes est représentée à la figure 2. Nous avons auparavant vérifié que la vitesse

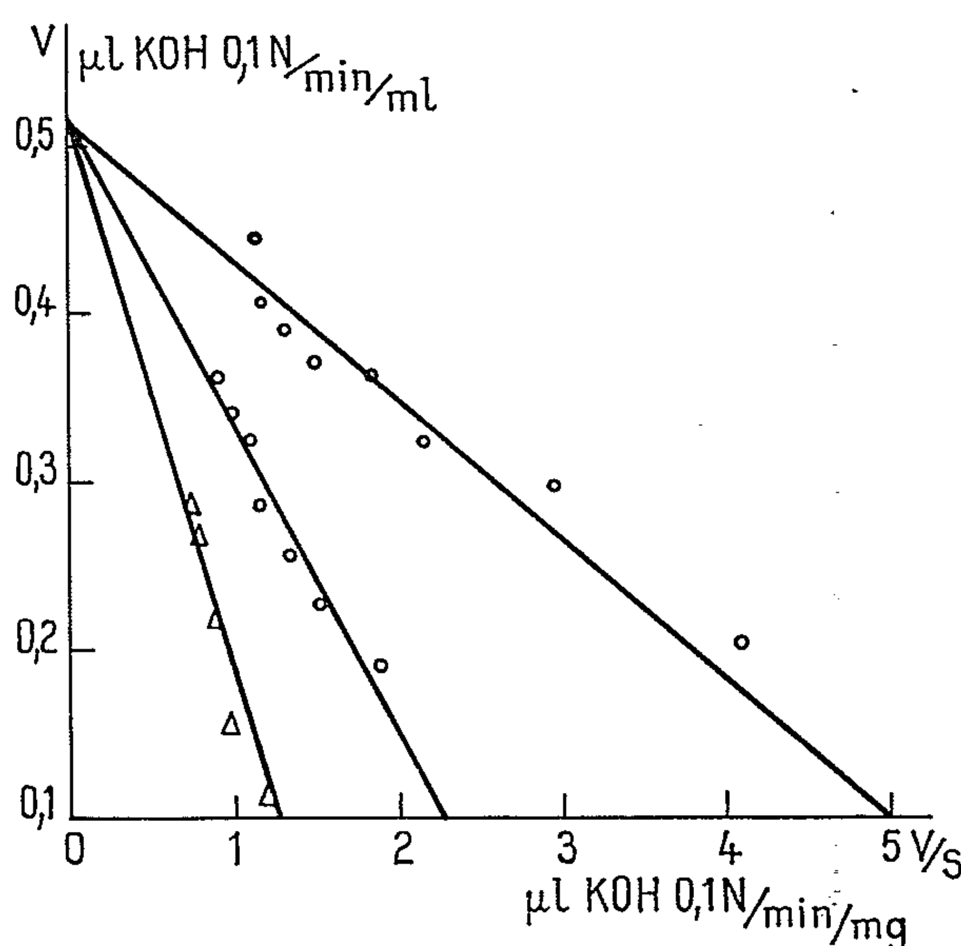


Fig. 2. — Influence de la concentration en substrat sur la vitesse de réaction en l'absence (●) et en présence de l'inhibiteur [0,44 µg/ml : (O) et 0,88 µg/ml : (▲)].

de réaction était proportionnelle à la quantité d'enzyme. Dans ces conditions expérimentales, il est possible de déterminer d'après la courbe 1 (*fig.* 2) la concentration en substrat pour laquelle la vitesse est moitié de la vitesse maximale. Cette concentration correspond au K_M apparent de la réaction et est égale à 0,08 mg/ml.

Les courbes 2 et 3 (*fig.* 2) montrent qu'en présence de l'inhibiteur la vitesse maximale reste inchangée tandis que la pente (égale à $-K_M$) est modifiée. Dans ces conditions le nouveau K_M apparent mesuré, K'_M, est relié à la concentration en inhibiteur (I) par la relation

$$K'_M = K_M \left[1 + \frac{(I)}{K_i}\right],$$

dans laquelle K_i est la constante apparente d'inhibition, c'est-à-dire la concentration en inhibiteur pour laquelle le K'_M mesuré est double du K_M apparent sans inhibiteur.

Ces résultats permettent :

— d'une part de constater que la présence de l'inhibiteur modifie l'affinité apparente du substrat pour l'enzyme mais non la vitesse maximale de la réaction, c'est-à-dire que l'inhibition est du type compétitif. Ceci l'apparente aux inhibiteurs naturels déjà décrits;

— d'autre part, d'évaluer la concentration en inhibiteur qui entraîne une diminution de moitié de l'affinité de l'enzyme pour son substrat. Cette concentration est de 0,3 μg/ml et représente la constante apparente d'inhibition K_i de la fraction F_1.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) Avec la collaboration technique de Mme Arlette Lecorsier.

(2) M. Kunitz et J. M. Northrop, *J. Gen. Physiol.*, 19, 1936, p. 991.
(3) P. Desnuelle, in *The Enzymes*, Ed. by Boyer, Lardy et Myrback, 4, 1960, p. 95.
(4) R. Borchers, C. W. Ackerson et R. M. Sandstedt, *Arch. Biochem. Biophys.*, 12, 1947, p. 367.
(5) G. W. Schwert, *J. Biol. Chem.*, 179, 1949, p. 665.
(6) H. Fraenkel-Conrat, R. S. Bean, E. D. Ducay et H. S. Olcott, *Arch. Biochem. Biophys.*, 37, 1952, p. 393.
(7) N. M. Green, *J. Biol. Chem.*, 205, 1953, p. 535.
(8) O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Parrand et R. S. Randall, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 263.
(9) J. Graae et J. Yon, *Biochim. Biophys. Acta*, 33, 1959, p. 333.
(10) R. Azerad, Communication personnelle.
(11) J. J. Bechet et J. Yon, *Biochim. Biophys. Acta*, 89, 1964, p. 217.
(12) G. S. Eadie, *Science*, 116, 1952, p. 688.

(*Unité de Recherches de Toxicologie expérimentale*
de l'Institut National de la Recherche médicale,
Hôpital Fernand Widal, 200, *rue du Faubourg-Saint-Denis, Paris*, 10e.)

PHARMACOLOGIE. — *Comparaison des durées d'action du* N-β-*guanidino-éthyl-aza*-6 *spiro* [2,5] *octane* (L. D. 3598) *et de la guanéthidine*. Note (*)
de MM. **René Giudicelli, Henry Najer** et Mme **Françoise Lefèvre**, présentée par M. Léon Binet.

Chez le Rat, la *d*, *l*-amphétamine recouvre intégralement ses effets hypertenseurs 13 jours après l'injection d'une dose unique de N-β-guanidinoéthyl-aza-6 spiro [2,5] octane (L. D. 3598). Ce délai n'est que de 6 à 7 jours dans le cas de la guanéthidine.

Les auteurs attribuent cette différence de durée d'action à une plus intense déplétion des catécholamines et à l'inhibition prolongée de la sensibilité cardio-vasculaire à la *l*-noradrénaline sous l'influence du L. D. 3598.

Dans une Note précédente (1), nous avons décrit quelques propriétés pharmacologiques d'une série de N-β-guanidinoéthyl-azaspiroalcanes [(2),(3)].

Parmi ces composés, qui présentent certaines analogies de structure avec la guanéthidine, le N-β-guanidinoéthyl-aza-6 spiro [2,5] octane (L. D. 3598) s'est montré plus actif que cette dernière lorsqu'on compare les effets respectifs des deux substances au cours des 8 h qui suivent leur administration chez le Chien et chez le Chat anesthésiés.

D'après Maxwell et coll. (4), l'action de la guanéthidine dure de 4 à 21 jours selon les tests et les espèces animales utilisées. Par exemple, chez le Chien, l'inhibition des effets presseurs de la *d*, *l*-amphétamine, maximale 48 h après injection d'une dose de 15 mg/kg, persiste pendant deux ou trois semaines.

Dans le but de comparer la durée des effets de la guanéthidine et du L. D. 3598, nous avons déterminé le délai nécessaire à la restauration complète de l'hypertension amphétaminique chez le Rat, après injection d'une dose unique de chacune de ces substances.

Simultanément, nous avons suivi les variations de la réponse hypertensive de cet animal à l'injection de *l*-noradrénaline pendant la période d'inhibition des effets de la *d*, *l*-amphétamine.

Matériel et méthode. — Nous avons utilisé des rats de sexe indifférent et pesant de 100 à 200 g.

A l'exception de 20 animaux qui ont servi de témoins, tous ont reçu, 1 à 20 jours avant l'expérience, 20 mg/kg de guanéthidine (sulfate neutre) ou 19,8 mg/kg de L. D. 3598 (sulfate neutre), ces deux doses étant équivalentes en base.

La guanéthidine et le L. D. 3598 ont été administrés par voie intra-péritonéale sous forme de soluté aqueux à 4.10^{-3} p/v.

Le jour de l'expérience, on prépare tous les rats selon Shipley et Tilden (5) (rats « sans moelle »), on leur injecte 0,05 μg en tout de *l*-nor-adrénaline puis, lorsque la pression carotidienne a repris sa valeur ini-

tiale, 0,001 g/kg de *d*, *l*-amphétamine. Dans quelques cas cependant, seule l'injection de *d*, *l*-amphétamine a été pratiquée.

La *l*-noradrénaline (bitartrate) et la *d*, *l*-amphétamine (sulfate) ont été introduites dans la veine fémorale en solution dans le soluté isotonique de chlorure de sodium (solution à 10^{-6} p/v pour la *l*-noradrénaline, à 10^{-3} p/v pour la *d*, *l*-amphétamine).

Les aires d'hypertension provoquées par la *l*-noradrénaline et par la *d*, *l*-amphétamine chez les rats prétraités et chez les rats témoins ont été mesurées.

Résultats. — Les surfaces des hypertensions noradrénalinique et amphétaminique observées sont reportées dans le tableau et le graphique ci-après.

Nombre de jours après l'injection.	Après injection de guanéthidine. — Surface (mm²) des hypertensions		Après injection de L. D. 3598. — Surface (mm²) des hypertensions	
	noradrénalinique.	amphétaminique.	noradrénalinique.	amphétaminique.
1.....	93 ± 20 (10)	618 ± 68 (10) (**)	98 ± 25 (10)	534 ± 85 (10) (**)
2.....	58 ± 5 (10) (**)	805 ± 106 (10) (**)	97 ± 14 (10)	1 132 ± 143 (10) (**)
3.....	70 ± 8,4 (7) (**)	1 284 ± 84 (7) (**)	88 ± 11 (7)	942 ± 111 (7) (**)
4.....	64 ± 2,3 (4) (**)	1 529 ± 175 (5) (*)	80 ± 10 (5) (*)	1 089 ± 184 (5) (**)
5.....	–	–	68 ± 8,2 (5) (**)	928 ± 73 (5) (**)
6.....	74 ± 7,3 (9) (**)	1 766 ± 291 (9)	59 ± 5,5 (9) (**)	846 ± 79 (9) (**)
7.....	103 ± 16,5 (7)	2 091 ± 180 (7)	55 ± 6,4 (7) (**)	800 ± 133 (7) (**)
9.....	135 ± 23,8 (6) (**)	2 221 ± 229 (6)	63 ± 7 (5) (**)	1 218 ± 129 (5) (**)
10.....	88 ± 12,6 (3)	1 980 ± 405 (3)	–	–
11.....	–	–	–	1 450 ± 153 (6) (**)
13.....	–	–	–	1 980 ± 370 (7)
16.....	–	–	97 ± 7,6 (5)	2 143 ± 160 (7)
18.....	–	–	125 ± 19,8 (3) (**)	2 289 ± 211 (7)
20.....	–	–	90 ± 6,1 (4)	2 278 ± 223 (6)

Lot témoin :

Surface de l'hypertension noradrénalinique : 92 ± 12 mm² (20).
Surface de l'hypertension amphétaminique : 2 270 ± 145 mm² (20).

Entre parenthèses : Nombre d'animaux.

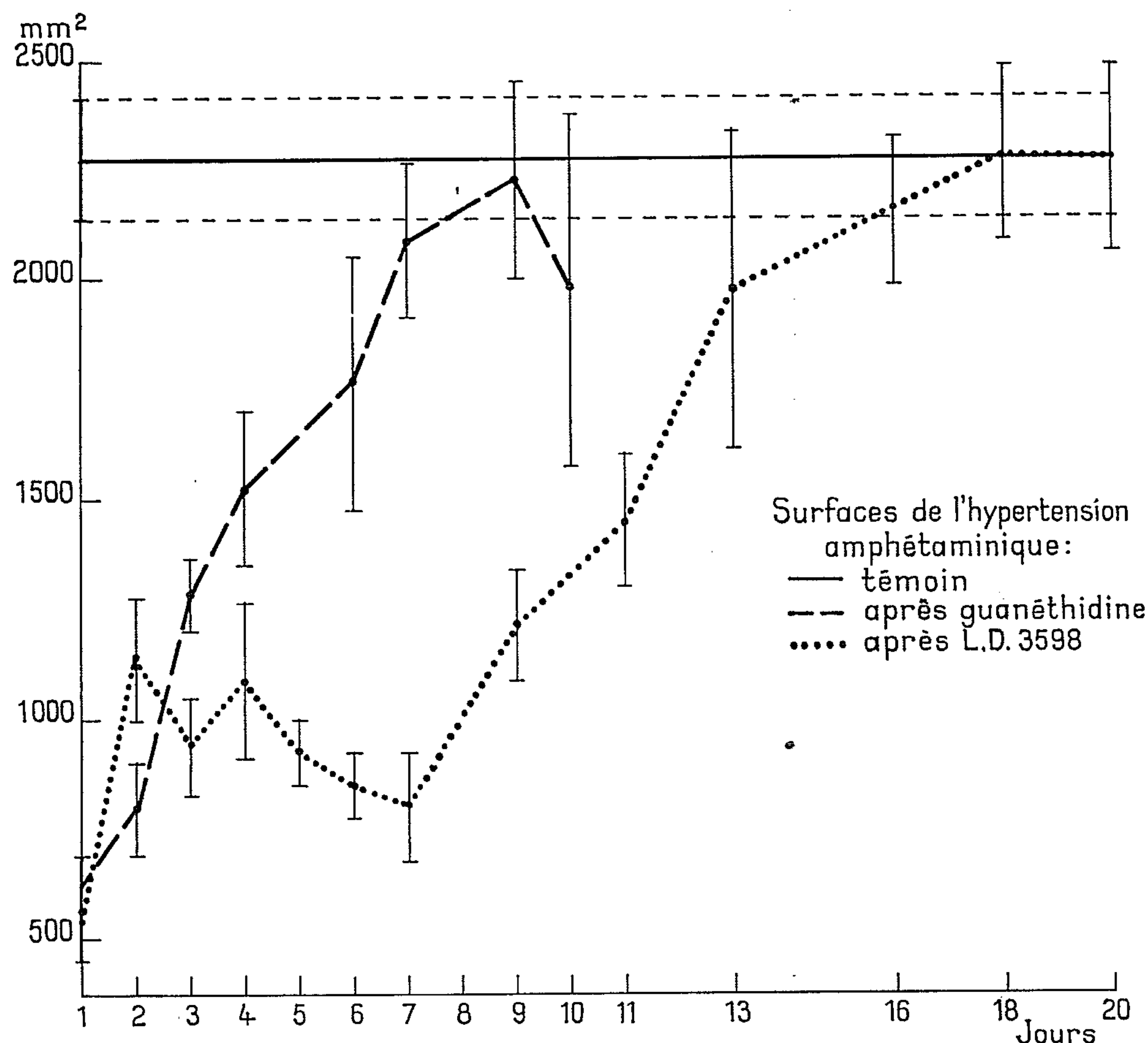
(*) Différence significative par rapport aux témoins ($p < 0,05$).

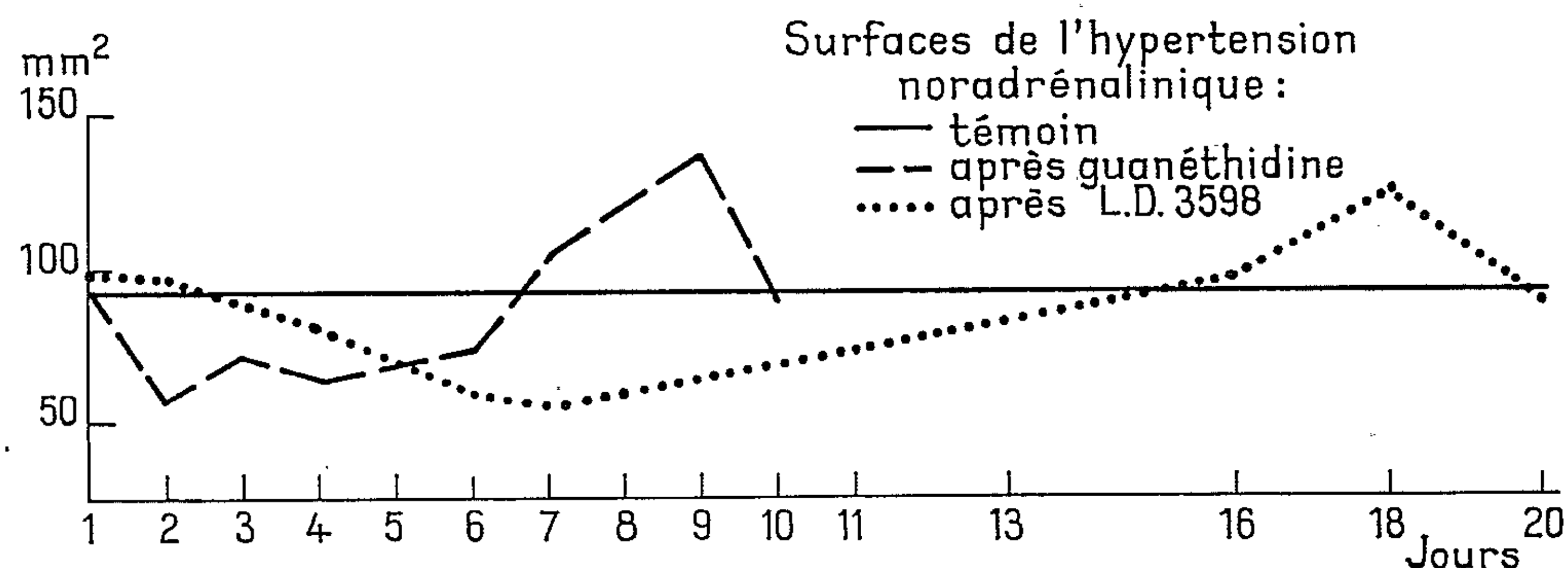
(**) Différence significative par rapport aux témoins ($p < 0,01$).

Vingt-quatre heures après injection de guanéthidine ou de L. D. 3598, la réponse à la *d*, *l*-amphétamine est très fortement inhibée; 6 à 7 jours après administration de guanéthidine et 13 jours après celle de L. D. 3598, cette réponse ne diffère plus significativement de l'hypertension amphétaminique du lot témoin.

Après injection de chacune des deux substances, la sensibilité à la *l*-noradrénaline présente des fluctuations caractérisées par une phase initiale d'inhibition significative suivie d'une phase de potentialisation, également significative, qui précède le retour à une valeur normale.

La phase d'inhibition est plus précoce et plus brève dans le cas de la guanéthidine.





La phase de potentialisation qui se produit lorsque la *d*, *l*-amphétamine a déjà recouvré ses effets normaux n'augmente toutefois pas significativement ceux-ci.

Discussion et conclusions. — Le délai nécessaire pour que la *d*, *l*-amphétamine provoque, après injection unique de guanéthidine ou de L. D. 3598, une hypertension identique à celle enregistrée chez les animaux témoins

est de 6 à 7 jours pour la guanéthidine et de 13 jours environ pour le L. D. 3598.

Nos expériences montrent que, parallèlement à la déplétion des catécholamines, la sensibilité cardiovasculaire à la *l*-noradrénaline joue un rôle important dans le mécanisme et les modalités d'action de la guanéthidine et du L. D. 3598.

Après administration de guanéthidine, la diminution significative de cette sensibilité est précoce et va de pair avec la déplétion.

Dans le cas du L. D. 3598, au contraire, l'inhibition de la réponse à la *l*-noradrénaline est tardive et ne débute que 3 à 4 jours après l'injection.

Ainsi, dans la phase initiale de son action, ce composé provoque une inhibition des effets de la *d*, *l*-amphétamine peu différente en intensité de celle causée par la guanéthidine alors que la sensibilité à la *l*-noradrénaline n'est pas encore modifiée, ce qui plaide en faveur d'une plus grande décharge des catécholamines sous l'influence du L. D. 3598 (6). Ultérieurement, la sensibilité à la *l*-noradrénaline subit un abaissement significatif et durable qui, s'ajoutant aux effets de la déplétion des catécholamines, est susceptible d'expliquer, au moins en partie, la plus grande durée d'action du L. D. 3598.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) R. GIUDICELLI, H. NAJER, M. SARRET et M. PROUTEAU, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1596.

(2) H. NAJER, R. GIUDICELLI et J. SETTE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2572.

(3) H. NAJER, R. GIUDICELLI, J. SETTE et J. MENIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964 (sous presse).

(4) R. A. MAXWELL, A. J. PLUMMER, F. SCHNEIDER, H. POVALSKI et A. I. DANIEL, *J. Pharm. Exper. Ther.*, 128, 1960, p. 22.

(5) R. E. SHIPLEY et J. H. TILDEN, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 64, 1947, p. 453.

(6) D'autres recherches, dont les résultats seront publiés ultérieurement, nous ont montré que, chez le Rat « sans moelle », l'hypertension artérielle, consécutive à l'injection de L. D. 3598, est significativement plus grande que celle observée après administration d'une dose de guanéthidine équivalente en base.

(*Institut de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris, 21, rue de l'École de Médecine, Paris, 6e.*)

PHARMACOLOGIE BIOCHIMIQUE. — *Action des ions magnésium sur la protection des cholinestérases exercée par certains anticholinestérasiques à fonction ammonium quaternaire vis-à-vis du D. F. P.* Note (*) de Mme **France Tazieff-Depierre**, M. **Georges Rapoport** et Mme **Léone Martin**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

On peut protéger la cholinestérase (acylcholine acyl-hydrolase, E. C. 3.1.1.8) et l'acétylcholinestérase (acétylcholine acétyl-hydrolase, E. C. 3.1.1.7) du sang humain vis-à-vis de l'inhibition exercée par le D. F. P. avec des anticholinestérasiques à fonction ammonium quaternaire. En présence d'ions magnésium, l'effet de ces protecteurs est fortement diminué vis-à-vis de la cholinestérase du sérum. Par contre, ces ions n'ont aucune action sur la protection de l'acétylcholinestérase.

Des travaux nombreux et quelquefois contradictoires [1] ont montré l'influence des ions sur l'activation des cholinestérases ou sur l'intervention de ceux-ci dans la réactivation des enzymes inhibées par des anticholinestérasiques organophosphorés.

Nous savons déjà [2] que toute une série d'anticholinestérasiques à fonction ammonium quaternaire peut protéger l'acétylcholinestérase (AcChE) vis-à-vis de l'inhibition provoquée par des inhibiteurs à fonction uréthane. Nous avons pu montrer que :

Ces agents protecteurs étaient également efficaces vis-à-vis du D. F. P. [3].

D'autre part, ces composés à fonction ammonium quaternaire, en particulier le 2842 CT [3], sont aussi actifs dans le cas de la cholinestérase (ChE). Ayant voulu contrôler ces dernières expériences effectuées par la méthode de Warburg-Ammon avec des mesures réalisées par titrimétrie, nous eûmes la surprise de constater que, dans le second cas, le 2842 CT ne manifestait plus qu'une action très faible.

Toute erreur expérimentale ayant été écartée, nous sommes arrivés à la conclusion que c'étaient les ions magnésium qui diminuaient l'action protectrice du 2842 CT (*fig.* 1).

L'enzyme [purifiée 60 fois à partir du sérum de cheval selon la méthode de Strelitz [4]] a été utilisée à la concentration de 50 μg/ml, à l'exception des expériences avec le Ni^{++} où la concentration est de 125 μg/ml. Son activité spécifique est de 570 μM d'acétylcholine hydrolysée par heure et par milligramme de protéine.

Les dosages ont été réalisés par titrimétrie à pH constant et égal à 7,4 et à 37°C en tampon véronal 2.10^{-2} M au moyen de chlorure d'acétylcholine ($5,5.10^{-2}$ M).

Le pourcentage d'inhibition est exprimé par rapport à un témoin sans D. F. P.

L'addition de sels de magnésium, en l'absence de 2842 CT, accélère la réaction entre le D. F. P. et la cholinestérase (*fig.* 2) comme l'avait déjà montré Hobbiger [5]. Par contre, l'inhibition obtenue avec le 2842 CT est diminuée en présence de fortes concentrations d'ions magnésium (4.10^{-2} M).

Les mêmes observations ont pu être faites avec l'isomère en méta du 2842 CT (le 2785 CT) ([3]). L'effet protecteur de ce dernier est seulement un peu plus faible. Pour des activités enzymatiques semblables on peut employer indifféremment le sérum humain ou la cholinestérase purifiée.

L'action du Mg^{++} ne dépend pas de l'anion car on obtient des résultats identiques avec le sulfate et le chlorure de magnésium.

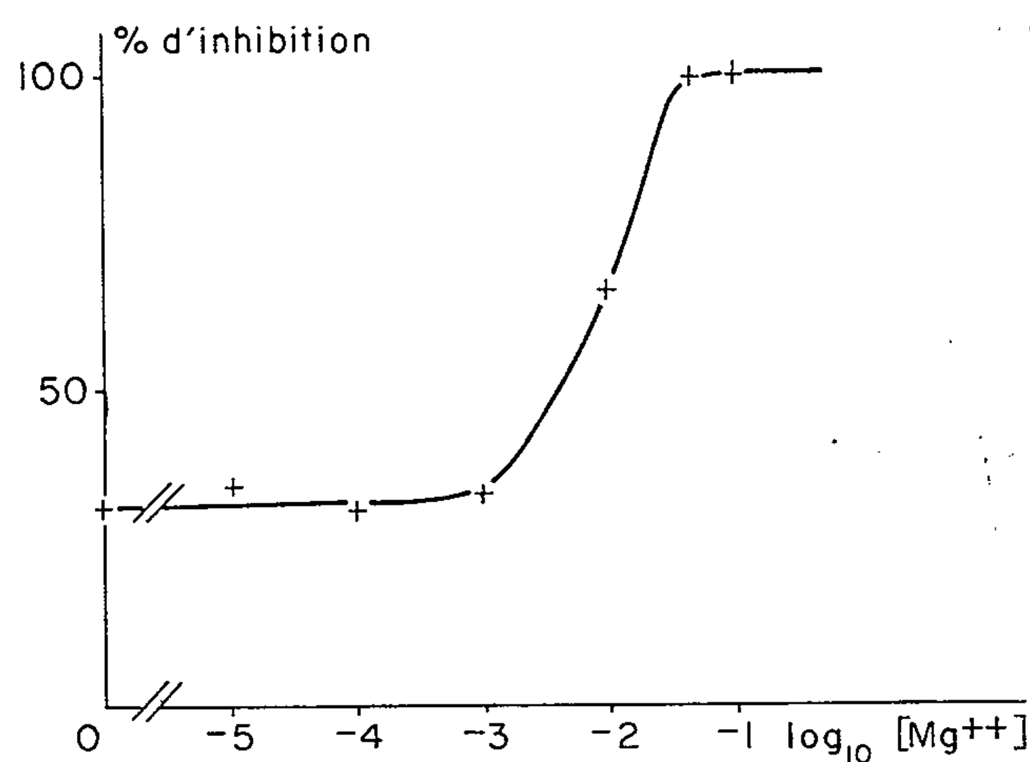


Fig. 1. — Action de Mg^{++} sur la protection de la cholinestérase par le 2842 CT vis-à-vis de l'inhibition provoquée par le D. F. P.
Le 2842 CT (3.10^{-5} M) est mis en préincubation avec l'enzyme en présence de Cl_2Mg pendant 20 mn à 25°C.
Le D. F. P. est ensuite ajouté ($2,5.10^{-8}$ M) et laissé en contact pendant 60 mn avant le dosage.

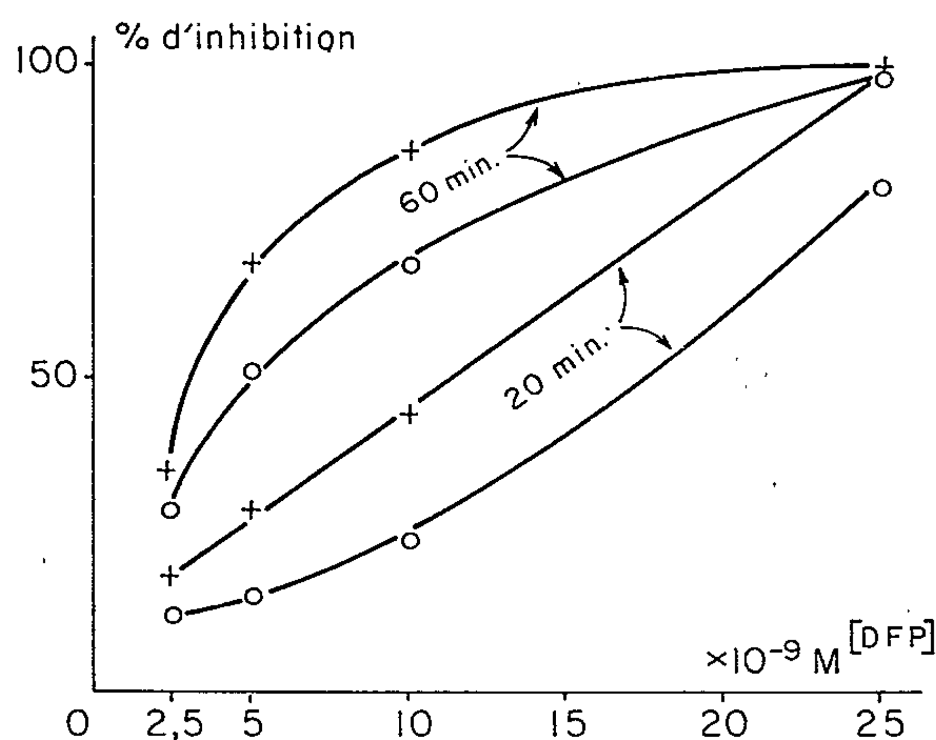


Fig. 2. — Inhibition de la cholinestérase par le D. F. P. en absence (0—0) et en présence (+—+) de Mg^{++} 4.10^{-2} M.
Préincubation du D. F. P. avec l'enzyme pendant 20 et 60 mn à 22°C.

Nous avons étudié l'action d'autres ions en utilisant des concentrations de même force ionique ($\Gamma/2 = 0,1$ à $0,12$).

Seul parmi les ions étudiés, le nickel provoque une forte inhibition de l'activité enzymatique (plus de 70 %). Malgré cet effet inhibiteur du

nickel, la protection exercée par le 2842 CT en sa présence est plus importante que celle obtenue avec les autres ions bivalents (*fig.* 3).

Ces résultats tendraient à prouver que la force ionique n'intervient pas directement puisque l'addition d'ions monovalents ou de nickel diminue moins l'action protectrice du 2842 CT que ne le fait l'addition des autres ions bivalents et qu'une substance organique amphotère tel que le glycocolle ne provoque aucun effet.

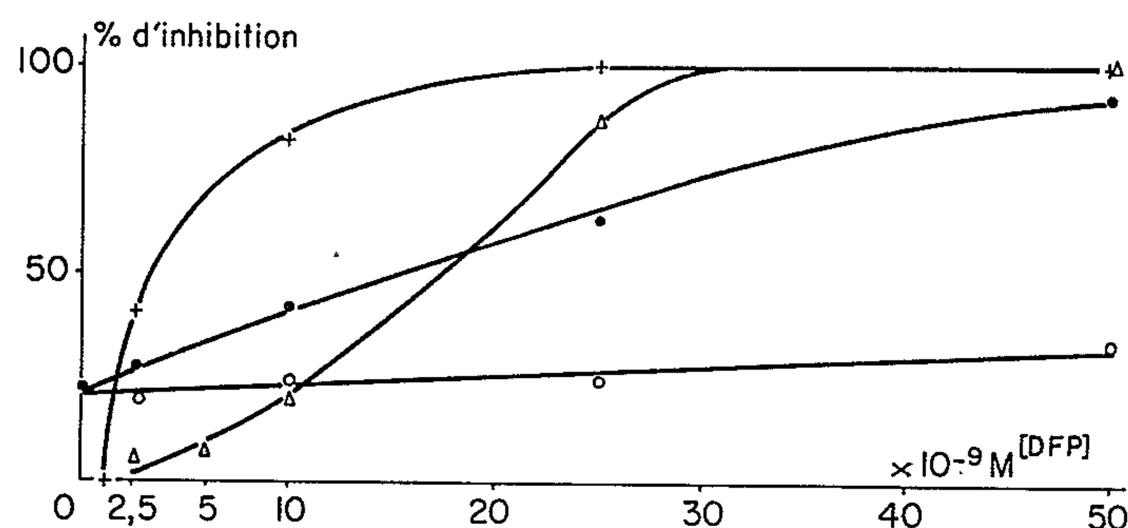


Fig. 3. — Action des ions sur la protection de la cholinestérase par le 2842 CT vis-à-vis de l'inhibition par le D. F. P.

O—O = sans ion ajouté; glycocolle 1.10^{-1} M; manganochlorure d'acétylcholine 5.10^{-2} M utilisé comme substrat; ●—● = K^+ et Na^+ 1.10^{-1} M; Δ—Δ = Ni^{++} 4.10^{-2} M; +—+ = Mg^{++}; Mn^{++}; Ca^{++} et Co^{++} 4.10^{-2} M.

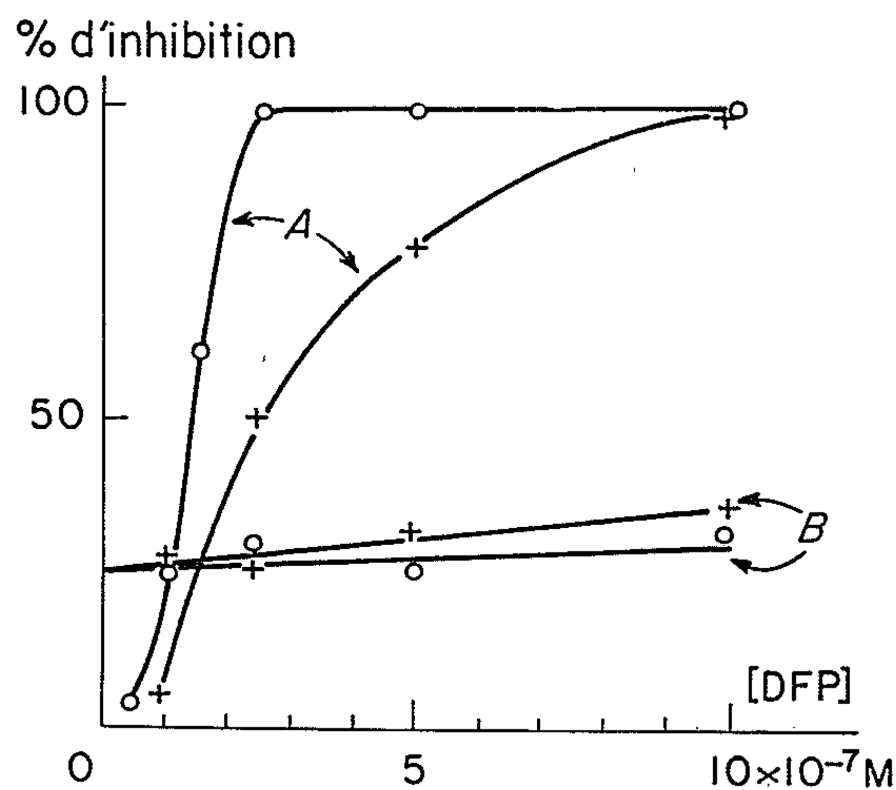


Fig. 4. — Action de Mg^{++} sur la protection de l'acétylcholinestérase par le 2842 CT vis-à-vis de l'inhibition provoquée par le D. F. P.

Les globules humains, dilués au 1/15, sont préincubés en absence (0—0) et en présence (+—+) de Mg^{++} (4.10^{-2} M) sans (courbes A) ou avec (courbes B) 2842 CT (5.10^{-7} M) pendant 20 mn; puis avec le D. F. P. pendant 150 mn à 24°C. Le dosage est effectué dans les mêmes conditions que pour la cholinestérase, sauf que le substrat utilisé est le bromure d'acétyl β-méthylcholine (6.10^{-2} M).

D'autre part, l'action des ions bivalents ne peut être attribuée à la formation d'un complexe avec l'acétylcholine utilisée comme substrat, puisque en remplaçant celle-ci par le manganochlorure d'acétylcholine l'effet protecteur du 2842 CT reste le même (*fig.* 3).

Nous avons recherché l'action du Mg^{++} dans le cas de l'AcChE (globules rouges humains). Nous avons observé que :

L'addition d'ions magnésium, en l'absence de 2842 CT n'accélère pas la vitesse de réaction entre l'enzyme et le D. F. P. Nous avons observé (*fig.* 4) et Hobbiger [5] a pu montrer, dans des conditions expérimentales analogues, que la vitesse de réaction était diminuée. De plus, l'effet protecteur du 2842 CT vis-à-vis du D. F. P. n'est pas diminué par l'addition de Mg^{++} (*fig.* 4). Dans des conditions expérimentales différentes, Koelle [6] a même mis en évidence que, vis-à-vis du D. F. P., la protection de l'AcChE (cerveau de chat) par des anticholinestérasiques à fonction ammonium quaternaire ne pouvait s'obtenir que dans un milieu contenant de fortes concentrations d'ions Mg^{++}.

A notre connaissance, cette opposition entre l'action des ions Mg^{++} sur la protection de l'AChE et sur celle de la ChE n'a pas encore été décrite. Cette distinction nous paraît explicable par l'observation que nous avons faite dans ce travail au sujet des actions opposées du Mg^{++} sur les vitesses de réaction entre le D. F. P. et les deux sortes de cholinestérases : accélération dans le cas de la ChE et pas d'action ou même ralentissement dans le cas de l'AcChE. Comme on sait que le D. F. P. se fixe sur l'enzyme en deux phases, la première réversible, la seconde irréversible (« vieillissement »), il nous paraît logique que les ions Mg^{++} diminuent l'effet protecteur du 2842 CT vis-à-vis de la cholinestérase et ne le changent pas de manière appréciable vis-à-vis de l'acétylcholinestérase.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) J. A. Cohen et R. A. Oosterbaan, *Cholinesterases and anticholinesterase Agents*, Springer Berlin, Sub-Editor G. B. Koelle, 1963, p. 315.

(2) F. Tazieff-Depierre et L. Martin, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 183.

(3) Abréviations : D. F. P., diisopropylfluorophosphate; 2842 CT, di-iodométhylate de bis-(diméthylamino-3-phénoxy)-1.3 propane; 2785 CT, di-iodométhylate de bis-(diméthylamino-3-phénoxy)-1.4 propane.

(4) F. Strelitz, *Biochem. J.*, 38, 1944, p. 86.

(5) F. Hobbiger, *Cholinesterases and anticholinesterase Agents*, Sub-Editor G. B. Koelle, 1963, p. 921.

(6) G. B. Koelle, *J. Pharmacol.*, 120, 1957, p. 488.

(*Institut Pasteur, Service de Chimie Thérapeutique, 25, rue du Docteur Roux, Paris, 15e.*)

IMMUNOCHIMIE. — *Mise en évidence de peptides dialysables accompagnant les γ-globulines dans leur préparation.* Note (*) de Mme **Barbara Robert**, M. **Yves Denès** et Mlle **Yvonne Crépin**, présentée par M. Bernard Halpern.

En soumettant différentes préparations de γ-globulines humaines, bovines ou de lapin à une dialyse, des peptides peuvent être récupérés après évaporation des eaux de dialyse. Les γ-globulines dialysées perdent une partie importante de leur acide sialique et une partie des hexoses. L'étude des peptides dialysables révèle la présence de deux glycopeptides. Les peptides dialysables des γ-globulines inhibent la réaction entre la γ-globuline et l'antisérum anti-γ-globuline. Cette inhibition est spécifique d'espèce et montre que les peptides isolés portent un site antigénique de la γ-globuline originale.

Nous avons entrepris l'étude du rôle de la copule glucidique des γ-globulines dans leurs comportements immunochimiques. Il est apparu au cours de ces études, qu'en soumettant différentes préparations de γ-globulines à une dialyse, une fraction importante des hexoses et de l'acide sialique passe à travers la membrane. Nous rapportons ici des observations concernant la présence de peptides et de glycopeptides dans la fraction dialysable des γ-globulines de trois espèces différentes : Homme, Bœuf, Lapin.

Matériel et méthodes. — La provenance des γ-globulines est indiquée dans les tableaux ainsi que les méthodes utilisées pour le dosage des constituants osidiques et protidiques.

Pour la dialyse des solutions, de 5 à 20 g pour 100 ml de γ-globuline (dissoute dans de l'eau bidistillée) sont placées dans des boudins de Novacel (25 mm de diamètre) soigneusement lavés au préalable dans l'eau courante et dans l'eau bidistillée. La dialyse est effectuée dans la chambre froide (+ 4°C) contre de l'eau bidistillée, trois fois 250 ml pour 10 ml de γ-globuline (changement d'eau distillée toutes les 24 h). Les eaux de dialyse sont gardées à — 20°C jusqu'à l'évaporation, qui se fera dans un évaporateur rotatif, à + 35°C.

Pour la chromatographie sur papier, on utilise le papier Whatman nos 1 et 3 et les solvants suivants : phénol aqueux à 80 % et *n*-butanol-acide acétique-eau (4 : 1 : 5) pour les peptides, *n*-butanol-*n*-propanol-HCl 0,1 N (2 : 1 : 2) pour l'acide sialique et acétate d'éthyle-pyridine-eau (5 : 3 : 2) pour les hexoses toujours par la méthode descendante.

Pour l'étude de la réaction entre la γ-globuline et son anticorps et pour l'inhibition de cette réaction par les peptides dialysables on se sert de la méthode d'hémagglutination passive ([1]). Les γ-globulines, dialysées ou non, sont fixées par l'intermédiaire de la benzidine tétrazotée sur des globules rouges de lapin. On détermine la plus grande dilution de l'antisérum donnant encore une agglutination nette. On prépare ensuite une

série de dilutions du peptide dialysable et l'on y ajoute l'antisérum anti-γ-globuline dans une dilution quatre fois inférieure à celle donnant encore une agglutination fortement positive.

1. *Propriétés chimiques des peptides isolés.* — Le tableau I donne le rendement en peptides dialysables de plusieurs préparations de γ-globulines bovines, humaines et de lapin, la teneur en hexoses du dialysat ainsi que la teneur en acide sialique de la γ-globuline avant et après dialyse. Le rendement en peptides varie d'une préparation à l'autre, mais toutes les préparations de γ-globuline examinées en contiennent. On retrouve les peptides

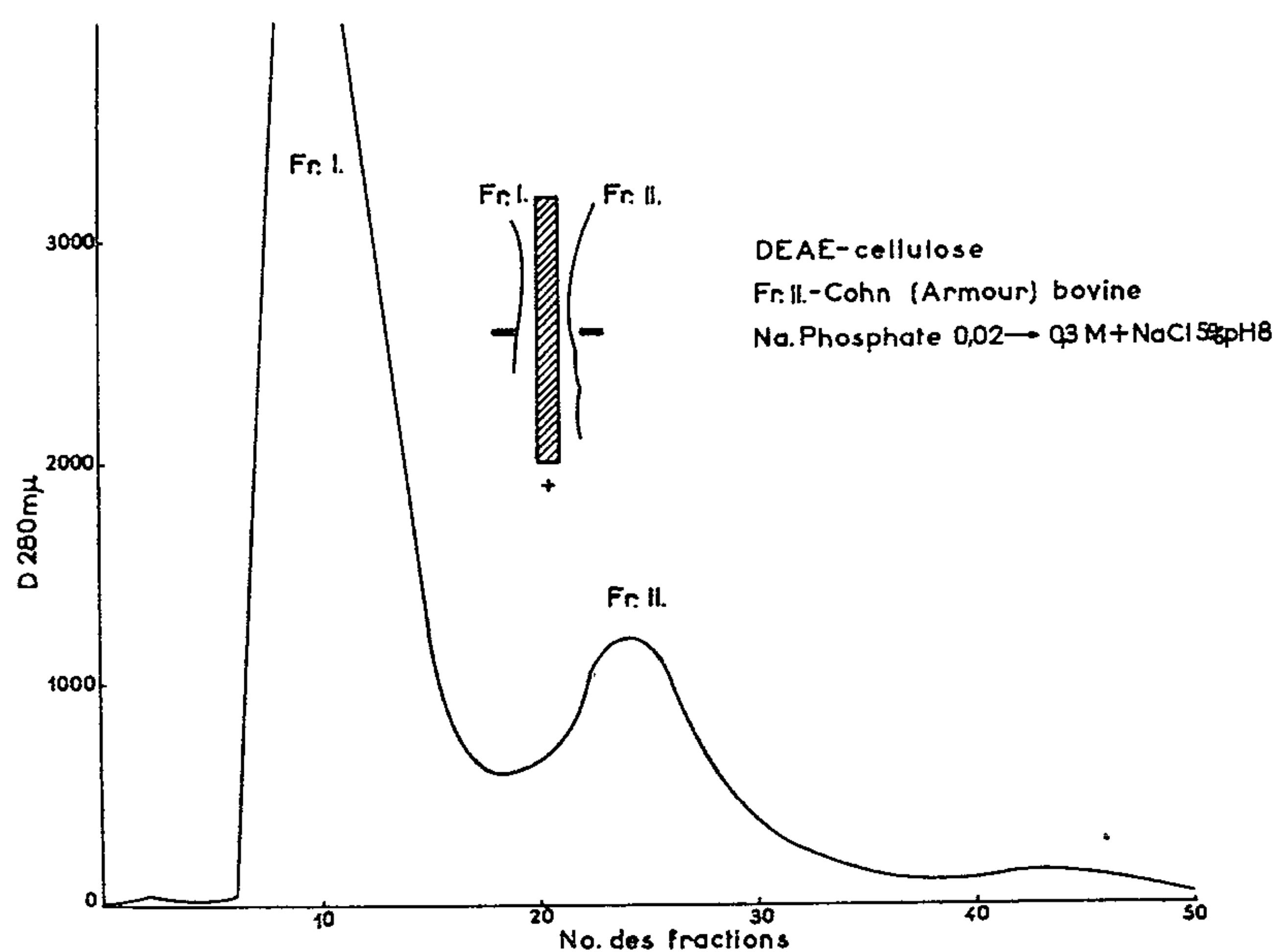


Diagramme d'élution de la γ-globuline bovine (Fr. II-Cohn-Armour) d'une colonne de DEAE-cellulose. Élution par gradient de phosphate de sodium de 0,02 à 0,3 M avec chlorure de sodium (5 %, pH 8) ([2]). Contrôle de pureté des fractions I et II par immunoélectrophorèse. [Technique de Grabar et Williams ([4]).]

dialysables même après fractionnement de la préparation commerciale (fraction II de Cohn, Armour) sur colonne de DEAE-cellulose. Les deux fractions majeures, éluées avec un gradient de phosphate de sodium (*fig.* 1) sont ensuite dessalées sur une colonne de Sephadex G 25 et lyophilisées. Après redissolution, les deux fractions majeures de γ-globuline, dont la pureté a été contrôlée par immunoélectrophorèse, abandonnent des peptides dialysables (*fig.* 1).

La première fraction correspondant à la γ_2-globuline contient environ 10 fois plus de peptides dialysables que la deuxième fraction. Cette dernière garde au cours de la dialyse tout son acide sialique et ses hexoses. Par contre la première fraction perd environ 35 % de son acide sialique au cours de la dialyse. Ces peptides sont donc fortement accrochés sur la γ-globuline, ou encore il faut admettre qu'ils soient produits constamment, par un mécanisme qui est actuellement à l'étude.

TABLEAU I.

Teneur en peptides dialysables des différentes γ-globulines et teneur en hexoses et en acide sialique de ces peptides.

Préparation de γ-globuline.	Rendement en peptides dialysables ([4]) (mg/g γ-globuline).	Milligrammes hexoses pour 100 mg de peptides dialysables ([5]).	Teneur en acide sialique de la γ-globuline ([6]) (mg NANA/100 mg protéine)	
			avant dialyse.	% dialysable
Fraction II (Armour) ([a]) bovine...	0,83	26,7	187,8	10,2
DEAE-pic I bovine..............	11,9	25,2	201	34,8
DEAE-pic II bovine.............	1,8	0	146	0
Fraction II (Mann) ([b]) bovine....	0,88	48,3	198,4	30,2
Fraction II (N. B. C.) ([c]) bovine..	2,6	13,6	183	46
Fraction II (N. B. C) humaine.....	0,81	–	132,4	30,0
Fraction II humaine (Croix Rouge, U. S. A.) ([d])..................	4,85	–	137,8	14,7
Fraction II lapin (Pentex) ([e])	0,84	79	–	–

([a]) Fraction II de Cohn, Armour Co, Chicago, Ill.
([b]) Fraction II de Cohn, Mann Biochemicals, New York.
([c]) Fraction II de Cohn, Nutritional Biochemicals, Cleveland, Ohio.
([d]) Fraction II de Cohn, préparée par Squibb pour la Croix Rouge Américaine.
([e]) Fraction II de Cohn, Pentex, Kankakee, Ill.

La chromatographie sur papier des peptides dialysables de la γ-globuline bovine montre (selon les préparations) la présence de 5 à 10 taches qui réagissent avec la ninhydrine, dont deux contiennent des carbohydrates. Ces deux glycopeptides ont été isolés par chromatographie préparative et hydrolysés dans HCl 2 N à 100°C pendant 2 h. On a pu ainsi mettre en évidence, par chromatographie sur papier, du galactose, du glucose, du mannose et du fucose (révélés au phtalate d'aniline). Après hydrolyse dans HCl 6 N (16 h à 105°C) et chromatographie sur couche mince de cellulose on peut déceler cinq à six aminoacides dont la leucine, l'alanine, la glycine, l'acide aspartique, et la lysine.

TABLEAU II.

Inhibition de la réaction (méthode d'hémagglutination passive ([1]) entre γ-globuline et son anticorps spécifique par les peptides dialysables.

Peptides dialysables obtenus à partir de	Quantité de peptides (μg) donnant une inhibition totale de l'hémagglutination passive dans le système (*).	
	γ-globuline humaine-sérum de lapin anti-γ-globuline humaine.	γ-globuline bovine-sérum de lapin anti-γ-globuline bovine.
γ-globuline humaine (Croix Rouge, U. S. A.)....................	0,31 (1/60 000)	Pas d'inhibition (**)
γ-globuline bovine (N. B. C.).....	Pas d'inhibition	0,62 (1/100 000
γ-globuline bovine (Mann)........	–	1,25 (1/12 800)
γ-globuline bovine (Armour)......	Pas d'inhibition	1,25 (1/12 800)
γ-globuline de lapin.............	» »	Pas d'inhibition

(*) Les chiffres indiquent la quantité la plus faible de peptides nécessaires pour l'inhibition de l'hémagglutination, en microgrammes. Entre parenthèses la dilution de l'imunsérum utilisé.
(**) « Pas d'inhibition » indique l'absence d'inhibition pour des quantités de peptides de l'ordre de 40 à 80 μg.

Propriétés immunochimiques des peptides isolés. — Nous avons effectué des expériences de type inhibition par haptène, en utilisant les peptides dialysables comme inhibiteurs. Le tableau II montre quelques résultats obtenus : de très faibles quantités de peptides (0,3 à 1,25 μg) ont inhibé l'hémagglutination en présence d'un excès considérable d'anticorps;
les peptides dialysables de la γ-globuline de Lapin ainsi qu'un dialysat concentré de la fraction IV de Cohn du plasma humain n'inhibent pas la réaction entre la γ-globuline humaine et bovine et leurs antisérums spécifiques. L'inhibition est donc spécifique d'espèce. Il semble donc que les peptides dialysables comportent des fragments contenant l'un au moins des sites antigéniques de la γ-globuline correspondante. Ces résultats confirment ceux obtenus avec Mlle Chaudière (7) : les γ-globulines traitées avec la neuraminidase et dialysées présentent des courbes de précipitation spécifiques aplaties avec déplacement du point d'équivalence vers les concentrations élevées d'antigène. Cette perte de spécificité est due non seulement à l'hydrolyse de l'acide sialique mais à la perte d'une partie de la molécule sous forme de peptides dialysables.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) B. N. Halpern, M. Jacob, R. Binaghi et J. Parleras, *Rev. franç. Allergie*, 4, 1961, p. 201.
(2) H. A. Sober et E. A. Peterson, *Fed. Proc.*, 17, 1958, p. 1116.
(3) P. Grabar et C. A. Williams, *Biochim. et Biophys. Acta*, 10, 1955, p. 193.
(4) O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr et R. J. Randall, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 265.
(5) Z. Dische, *dans* Whistler et Wolfram, *Methods in carbohydrate chemistry*, Academic Press, 1962, p. 488.
(6) L. Svennerholm, *Arkiv for Kemi*, 10, 1957, p. 577; *Biochem. Biophys. Acta*, 24, 1957, p. 604.
(7) H. Chaudière, *Étude de l'hydrolyse acide et enzymatique de l'acide sialique de quelques glycoprotéines* (*Diplôme d'Études supérieures*, Faculté des Sciences, Paris, 1963).

(*Centre de Recherches allergiques et immunologiques de l'I.N.S.E.R.M. et de l'Association Claude Bernard, 96, rue Didot, Paris, 14e.*)

CANCÉROLOGIE. — *Évolution de la glycolyse aérobie du tissu hépatique au cours de la cancérisation par le DAB* [1], *en fonction de la souche de rat expérimentée.* Note (*) de Mlle **Arlette Jacob**, présentée par M. Robert Courrier.

Des expériences faites sur des rats Sprague-Dawley et sur des rats Wistar souches Wag et Commentry, ingérant le même régime et soumis aux mêmes conditions de vie, mettent en évidence que la valeur de la glycolyse aérobie est fonction de la souche.

L'adjonction de DAB comme cancérigène au régime provoque des hépatomes et des augmentations de la glycolyse, dans le tissu avoisinant la tumeur, augmentations d'autant plus élevées que la durée d'évolution du cancer est plus courte.

L'étude de la glycolyse aérobie des tissus normaux et cancéreux a donné lieu à de nombreuses recherches; mais les contradictions existant entre les résultats obtenus par les auteurs rendent impossibles d'adopter une conclusion valable. Dans certains cas, la contradiction peut provenir du fait qu'on a comparé des tissus normaux et cancéreux provenant d'organes différents. Mais les résultats ne sont pas plus concordants si l'on examine les publications concernant soit le foie normal, soit le foie cancéreux. Dans ce dernier cas, on a souvent utilisé des hépatomes très dédifférenciés, dont les cellules ne rappellent en rien les hépatocytes d'origine, et la lésion cancéreuse était souvent accompagnée d'autres lésions. Nous pensons que d'autres facteurs peuvent également rendre compte de la divergence des résultats; trois de ces facteurs ont retenu notre attention : la diversité des souches de rats utilisées, la composition du régime ingéré et la nature de la substance utilisée pour induire le cancer.

Dans ce travail, nous exposerons les résultats obtenus sur le foie de rats de souches différentes, ingérant le même régime semi-synthétique de base, additionné ou non du même cancérigène, le DAB. Nous avons déterminé en premier lieu les valeurs des glycolyses aérobies du foie normal en fonction de la souche, puis les variations de ces valeurs au cours de la cancérisation.

Conditions expérimentales. — L'étude a été faite sur des rats de souche Sprague-Dawley ou de souche Wistar, variété Wag ou Commentry (substrains), soumis au régime équilibré X_0 de E. Le Breton [2] ou au régime cancérigène X_3 (régime X_0 privé de choline et additionné de 0,6 $^0/_{00}$ de diméthylaminoazobenzène). Ces régimes sont donnés dès le sevrage, et provoquent chez les rats, après une période d'induction variable selon la souche, des lésions tumorales identiques comme aspect anatomopathologique. Cette période d'induction est de 6 mois pour les Sprague-Dawley, 9 mois pour les Wag, et plus de 12 mois pour les Commentry.

Les animaux ne sont pas soumis à un jeûne préalable. On les sacrifie par décapitation, et l'on prélève aussitôt le foie. Lorsque cet organe présente des nodules tumoraux, même peu volumineux, nous prélevons non ces nodules, mais la partie péritumorale apparemment normale et sur laquelle l'examen anatomo-pathologique ne révèle pas de lésion.

Nous mesurons la glycolyse sur coupes, à 37°C, sous O_2, durant 20 mn, en milieu Tyrode phosphaté de Ullrick et Whiterhorn [3], additionné de glucose. Nous avons choisi ce milieu en raison de sa simplicité; en outre, il permet de mesurer la « glycolyse actuelle » du tissu. Nous n'avons pas voulu ajouter de coenzymes à ce milieu, car une telle addition modifie l'équilibre des constituants du milieu et influe beaucoup sur la valeur de la glycolyse mesurée, ainsi que nous l'ont montré des recherches antérieures faites en collaboration avec Gorensky [4]. D'ailleurs, le milieu de Tyrode est de plus en plus utilisé au détriment du milieu de Le Page [5], riche en coenzymes et substrats, et permettant théoriquement de mesurer « la glycolyse potentielle » du tissu; mais l'acide pyruvique présent en grande quantité dans ce milieu vient fausser le sens de la mesure, puisque cet acide se transforme directement en acide lactique, par simple hydrogénation, sans passer par la voie de la glycolyse.

Nous dosons l'acide lactique par la méthode de Barker et Summerson [6], et exprimons les valeurs de la glycolyse en microgrammes d'acide lactique formés par milligrammes de tissu sec en 20 mn.

Résultats. — 1° Si l'on considère le foie normal des trois souches étudiées, les résultats des expériences rassemblées dans le tableau I mettent en évidence que la glycolyse aérobie du tissu hépatique n'est pas une valeur fixe pour une espèce donnée, même dans des conditions identiques de vie et de nutrition, mais qu'elle varie beaucoup selon la souche considérée. Cette valeur passe de 0,61 en moyenne chez le Sprague-Dawley à 0,96 chez le Wag et 2,18 chez le Commentry.

TABLEAU I.

Influence de la souche sur la glycolyse aérobie, en milieu de Tyrode.

Souche Sprague-Dawley.			Souche Wistar. Wag.			Souche Wistar. Commentry.		
Rat.	Age.	$Q_L^{O_2}$	Rat.	Age	$Q_L^{O_2}$.	Rat.	Age.	$Q_L^{O_2}$.
12	7 mois	0,80	101	5 mois	0,57	50	5 mois	2,47
11	8 »	0,51	102	9 »	1,05	51	5 »	2,43
4	9 »	0,80	103	9 »	0,83	52	5 »	2,51
3	9 »	0,44	104	9 »	0,85	53	10 »	2,27
5	9 »	0,51	105	9 »	1,28	54	10 »	1,59
			106	10 »	1,19	55	10 »	2,21
						56	10 »	1,78
Moyenne.....		0,61 ± 0,077			0,96 ± 0,11			2,18 ± 0,13

Les résultats sont exprimés en microgrammes d'acide lactique formés par milligramme de foie sec, en 20 mn.

2° Le tableau II ne concerne que les rats de deux souches (Sprague-Dawley et Wag); le temps d'évolution de l'hépatome étant beaucoup plus long pour la souche Commentry, nous publierons les résultats concernant ces rats dans un travail d'ensemble. Nous voyons qu'au moment où l'hépatome est développé, la glycolyse du tissu péritumoral est augmentée à des degrés divers selon la souche considérée : + 300 % pour les Sprague-Dawley et + 120 % pour les Wag. Les augmentations sont d'autant plus grandes que la période d'évolution de l'hépatome est plus courte et la valeur initiale de glycolyse plus faible. Ces animaux étant soumis au même régime et ingérant le même cancérigène, ces résultats nous montrent l'importance du facteur souche tant pour les vitesses de cancérisation que pour les modifications de l'activité du multisystème enzymatique de la glycolyse.

TABLEAU II.

Évolution de la glycolyse aérobie du tissu hépatique lors de sa cancérisation.
Influence de la souche.

Souche Sprague-Dawley.		Souche Wag.	
Foies témoins [5] (*)	0,61 ± 0,077	Foies témoins [6] (*)	0,96 ± 0,11
Foies précancéreux [7] (*).	2,44 ± 0,18	Foies précancéreux [7] (*).	2,12 ± 0,18
Δ %	+ 300 %	Δ %	+ 120 %

(*) Nombre d'animaux étudiés.

Les résultats sont exprimés en microgrammes d'acide lactique formés par milligramme de foie sec en 20 mn.

Conclusions. — De ces recherches, il ressort nettement que la valeur de la glycolyse aérobie du tissu hépatique, dans le milieu de Tyrode, est très différent selon la souche de rat considérée, bien que l'âge, le sexe, les conditions de nutrition et de vie soient identiques.

D'autre part, le parenchyme péritumoral, en absence de toute lésion visible au microscope optique, accuse une glycolyse aérobie très augmentée, et d'autant plus que la cancérisation est plus rapide.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) DAB : diméthylaminoazobenzène.

(2) J. CHAUVEAU, G. CLÉMENT et E. LE BRETON, *Arch. Sc. Physiol.*, 5, 1951, p. 305.
(3) W. C. ULLRICK et W. V. WHITERHORN, *Amer. J. Physiol.*, 407, 1952, p. 171.
(4) M. CL. GORENSKY et A. JACOB, *Bull. Soc. Chem. Biol.*, 46, 1964, p. 677.
(5) G. A. LE PAGE, *J. Biol. Chem.*, 176, 1948, p. 1009.
(6) S. B. BARKER et W. H. SUMMERSON, *J. Biol. Chem.*, 138, 1941, p. 535.

(*Centre de Recherches sur la Cellule Normale et Cancéreuse du C. N. R. S.*, B. P. n° 8, *Villejuif, Seine.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 JANVIER 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL.

CORRESPONDANCE.

M. **LOUIS GALLIEN** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Zoologie, par la mort de M. *Louis Fage*.

MM. **ANDRÉ BOISCHOT**, **HENRI GERVAIS**, **MARCEL PARISE** et **MARCEL RAYNAUD** adressent des remerciements pour les distinctions accordées à leurs travaux.

L'Académie est informée du **19TH ANNUAL SYMPOSIUM ON FUNDAMENTAL CANCER RESEARCH** qui se tiendra à l'University of Texas M. D. Anderson Hospital et au Tumor Institute les 4, 5 et 6 mars 1965 à Houston, Texas.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **PIERRE P. GRASSÉ** offre en hommage à l'Académie un Ouvrage intitulé : *Zoologie*, Tome II, *Vertébrés*, par M. CHARLES DEVILLERS et lui-même.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Collection de monographies sur la théorie des fonctions : *Le calcul différentiel dans les espaces de Banach*. Volume II : *Équations différentielles dans les espaces abstraits et applications à l'analyse, la géométrie et la mécanique*, par ARISTOTLE D. MICHAL.

2° *Électrotechnique, Leçons professées à l'École Supérieure d'Électricité*. Tome 4 : *Machines tournantes à courants alternatifs*, par FRANÇOIS CAHEN.

3° Collection de mathématiques économiques : *Principes et applications de l'analyse booléenne* (fascicule II), par MICHEL CARVALLO.

4° Commissariat à l'Énergie atomique. Rapport C. E. A.-n° R 2590 : *Une nouvelle méthode d'étude du métabolisme de l'iode : La méthode d'équi-*

libre isotopique. Aspects cinétiques et quantitatifs obtenus chez le Rat, par SIMON CLAUDE (Thèse, Paris).

5° Ciba Foundation : *Cardiomyopathies*.

6° Royal Society of London : *The Year book*, 1964.

7° Id. *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society* (Volume 10).

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique de HANS VON EULER (1873-1964), par M. JEAN ROCHE.

Le nom d'**HANS VON EULER** est celui d'un des plus grands biochimistes de notre temps. L'histoire des Sciences le retiendra pour désigner Hans von Euler-Chelpin, car notre confrère, correspondant étranger de l'Académie des Sciences depuis 1947, s'est illustré sous le premier nom.

Né à Augsbourg le 15 février 1873, il a poursuivi depuis 1897 à Stockholm un ensemble de recherches qu'a seule interrompu sa mort récente. Ses goûts l'ont porté tout d'abord vers les arts, et il a participé, de 1891 à 1893, à la vie des ateliers munichois de peinture, en particulier auprès de Franz von Lenbach. Faut-il évoquer l'atavisme du grand mathématicien Leonhardt Euler, son ancêtre du XVIIIe siècle, pour expliquer comment le sens affiné des couleurs naturelles dont il était doué conduisit le jeune peintre à s'orienter vers l'étude scientifique de celles-ci? De toute manière, comme il l'a souvent dit avec une conviction dont je puis témoigner, l'Art lui a ouvert la voie de la Science; l'Art a sans doute aussi contribué à la formation d'une personnalité exceptionnelle, dans laquelle une imagination des plus fertiles s'alliait à une rigueur de jugement sans défaut.

Il acquiert tout d'abord une très solide formation de physicien, de chimiste organicien et de physicochimiste auprès de maîtres illustres, Emil Warburg et Max Plank, Emil Fischer, Landolt, Nernst, van't Hoff, à Berlin et à Göttingen. En 1897, Arrhenius le prend comme assistant à l'Institut de Physique de Stockholm; il y devient rapidement docent, puis professeur-adjoint. L'intérêt d'Arrhenius pour les problèmes biologiques trouvant un écho passionné chez son collaborateur, celui-ci fait en 1905 un séjour auprès d'E. Buchner à Berlin, puis au laboratoire de Chimie biologique de l'Institut Pasteur, dans lequel il travaille au voisinage de notre regretté confrère G. Bertrand. Il est nommé en 1906, professeur de Chimie générale et organique, et directeur de l'Institut de Chimie de l'Université de Stockholm. Sa puissante personnalité lui permet d'assumer cette charge à 33 ans et de réaliser une œuvre scientifique dont l'originalité se mesure à la part qui lui a été dévolue dans la fondation

de la Biochimie moderne. L'attribution en 1929 du prix Nobel de Chimie en a été l'éclatante reconnaissance, à une époque où Hans von Euler a pu, grâce au Fonds Wallenberg et à la Fondation Rockefeller, édifier un Institut de Biochimie, devenu par la suite Institut des Vitamines, dont il a assumé la direction en même temps que celle de l'Institut de Chimie jusqu'à sa mise à la retraite universitaire.

Les mérites de notre regretté confrère sont de deux ordres, très divers : ils tiennent non seulement aux découvertes par lesquelles il a permis à la Science de réaliser des progrès décisifs, mais aussi à la part active qu'il a su prendre à la définition et à l'évolution de problèmes fondamentaux que pose la Biochimie.

Dès ses premiers travaux, il aborde l'étude du mécanisme de la fermentation alcoolique, processus dont E. Buchner avait pu séparer, à partir des cellules de levure, un biocatalyseur mal défini actif *in vitro*, la zymase. Peu après, Harden et Young avaient dissocié celle-ci en un constituant dialysable, la cozymase, et une fraction non dialysable. Ces deux produits étaient inactifs isolément, mais leur mélange restaurait le pouvoir fermentaire des préparations initiales. Quant au métabolisme du glucose dans les levures, la représentation qu'on pouvait s'en faire en 1905 était peu éloignée de celle qui avait opposé Louis Pasteur et Claude Bernard peu avant la mort de ce dernier. Hans von Euler isole à l'état pur la cozymase, établit sa constitution de dinucléotide adénylique, montre à propos de celle-ci les différences de structure existant entre les acides adényliques du muscle et des levures; il met en évidence son mode d'action en tant que codéhydrase et relie son activité métabolique à sa participation à la molécule d'enzymes transporteuses d'hydrogène. A partir de recherches sur la cozymase, qui lui ont coûté trente ans d'efforts opiniâtres, il a élaboré des conceptions générales qui ont fait de lui l'un des pionniers de l'enzymologie et étendu le champ de ses travaux à l'étude de multiples problèmes posés par celle-ci.

Il est l'un de ceux auxquels la Biochimie doit ses notions actuelles sur la nature des enzymes, qu'a confirmée l'étude d'un grand nombre de ceux-ci après leur préparation à l'état pur. Il a, en effet, réalisé la dissociation réversible en un coenzyme de structure assez simple et en un apoenzyme protéique de certains d'entre eux, détruisant ainsi la théorie, à peu près universellement admise, du « support colloïdal » du groupement actif, support qu'on admettait pouvoir être glucidique autant que protéique et que l'on considérait comme ne jouant aucun rôle dans la spécificité catalytique. Dans ce domaine, il a dépassé les conceptions de Willstätter et annoncé celles d'O. Warburg.

Ses succès expérimentaux dans des recherches d'enzymologie sont trop nombreux pour être cités autrement que par des exemples. Il a établi le premier l'existence d'une relation stœchiométrique entre le degré

d'inhibition d'une enzyme et la quantité d'inhibiteur fixé, dans des conditions où la combinaison de l'un à l'autre est reversible. Tel est le cas lorsque l'activité de la saccharase de levure est inhibée par la fixation d'ions $Ag^{\prime}$ et régénérée par la formation d'Ag_2S aux dépens du métal combiné à la protéine enzymatique. Pareil travail est l'un des premiers, sinon le premier, a avoir posé un problème de catalyse enzymatique en des termes chimiques, et cela 15 ans avant l'isolement d'enzymes pures. Ses recherches sur les coenzymes autres que la cozymase l'ont conduit à établir la nature hématinique de certains, comme la catalase du raifort, et à réaliser la synthèse organique d'autres. Son nom demeure attaché à la synthèse de deux d'entre eux : la cocarboxylase et la riboblavine, que l'on désigne souvent par les noms respectifs de vitamines B_1 ou aneurine et de vitamine B_2.

Il suffit de rappeler ces faits pour expliquer comment Hans von Euler, partant de sa propre expérience de chercheur, s'est élevé à des hypothèses biochimiques générales dont il a su tirer des conséquences fécondes. Pour lui, la vie cellulaire reposait sur la coordination d'un ensemble de mécanismes catalytiques dont les agents actifs, les ergones, sont les enzymes, les vitamines et les hormones. Hypothèse trop simple, certes, au regard de nos connaissances actuelles, mais grâce à laquelle un pont a été jeté entre la chimie des enzymes et celle des vitamines.

Je n'ai retenu ici, pour les rappeler à l'Académie des Sciences, que les plus fondamentales des découvertes d'Hans von Euler, afin de dégager de l'immense champ d'action de ses travaux, ce qui lui donne les droits les plus imprescriptibles à notre reconnaissance.

Notre deuil s'associe à celui de l'Académie des Sciences de Stockholm, dans le souvenir d'un des plus illustres représentants d'une Science dont il a été l'un des fondateurs. Qu'il me soit permis d'en adresser particulièrement l'expression à l'un des siens, dont le dévouement à la Science est égal à celui de son père, le Professeur Ulf von Euler.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

M. **Pierre Tardi** rend compte à l'Académie du développement des travaux relatifs aux opérations que l'on a désignées sous le nom de *Années internationales du Soleil calme*, opérations qui doivent couvrir les années 1964 et 1965.

Il s'exprime en ces termes :

Dans sa séance du 28 mai 1962 l'Académie avait désigné une Commission pour contrôler et diriger ces opérations, Commission comprenant MM. André Danjon, Pierre Tardi, Jean Coulomb et André Gougenheim, assistés de MM. Poignant, Thellier et du Castel.

Des crédits importants s'élevant à 10 millions et demi de francs ont été engagés à ce sujet. Ils sont répartis sur quatre exercices budgétaires et sont imputés au C. N. R. S., à la Délégation générale et à la Direction de l'Enseignement Supérieur. Ces crédits sont gérés par le C. N. R. S. à l'entière satisfaction de tous les services intéressés. Il est à noter qu'un appui non chiffré mais important a été accordé pour certaines expériences par le Centre National d'Études Spatiales et la Direction des Recherches et Moyens d'Essais (D. R. M. E.).

On peut indiquer dès à présent quelques expériences marquantes entreprises à cette occasion.

En Géomagnétisme, les observations en régions africaines équatoriales ont pu être amplifiées, avec l'appui des jeunes États francophones, du Dahomey et du Niger, pour étudier l'électrojet équatorial autour de l'équateur magnétique (Y. Crenn). En régions australes de latitudes élevées, des enregistrements des variations du champ magnétique sont effectués non seulement en Terre Adélie et aux îles Kerguelen, mais aussi dans des stations provisoires installées à l'île de Nouvelle-Amsterdam et aux îles Crozet (R. Schlich). En France l'étude des variations magnétiques rapides et lentes a été amplifiée (E. Selzer).

Dans les disciplines optiques, des observations nouvelles de la luminescence du ciel nocturne ont pu être entreprises à basse latitude à l'île de Makatea dans le Pacifique (D. Barbier) et des observations photométriques des aurores effectuées en avion dans les régions boréales de hautes latitudes (G. Weill).

Les observations générales de l'ionosphère ont été accrues dans l'ensemble des stations sous responsabilité française, en France, en Afrique et dans les terres australes et antarctiques françaises (A. Lebeau). Des expériences particulières ont été entreprises, entre les zones conjuguées par le champ magnétique terrestre de France et d'Afrique du Sud, à moyenne latitude, pour l'étude de la propagation des ondes très basse fréquence (J. Delloue) et des ondes de haute fréquence (F. du Castel); et entre les zones conjuguées à haute latitude des îles Kerguelen et d'U. R. S. S., avec l'appui de l'Académie des Sciences soviétique, pour l'étude des phénomènes à extrêmement basse fréquence et de leur origine particulaire (R. Gendrin). En outre, l'étude de l'anomalie ionosphérique équatoriale de la couche F a été entreprise par sondages verticaux effectués en avion au Dahomey et au Niger (F. du Castel).

Les activités astronomiques sont marquées par le développement des observations de la couronne solaire (A. Dollfus) et des raies coronales (J. Rösch et P. Charvin) et par la surveillance optique de l'activité solaire (R. Michard).

Le progrès des connaissances humaines sur l'environnement terrestre sera certainement marqué par le développement des observations simultanées que la coopération internationale des Années du Soleil calme a

permis de mettre en œuvre. Les expériences entreprises ou développées à cette occasion, et les premiers résultats obtenus, font bien augurer de la place que les chercheurs français pourront prendre à ce développement.

ÉLECTIONS DE MEMBRES OU CORRESPONDANTS.

Par la majorité des suffrages, M. **Maurice Pardé** est élu Correspondant pour la Section de Géographie et Navigation en remplacement de M. **Théodore Monod**, élu Membre libre.

A 15 h 40 l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h.

R. C.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Homologie dans les catégories non abéliennes; Exactitude dans* $C^\star$. Note (*) de M. **Marcel Evrard**, présentée par M. Jean Leray.

Introduction de certaines définitions nécessaires à l'étude ultérieure de l'homologie.

La terminologie utilisée est celle de Grothendieck [(2), (3)]. Soient U un univers, C une U-catégorie. Pour tout entier naturel i appelons C^i la U-catégorie définie par ob C^i = ob C,

$$\operatorname{Hom}_{C^i}(X, Y) = \prod_{j \in \Delta_{i+1}} \operatorname{Hom}_{C}(X, Y), \qquad \text{où} \quad \Delta_{i+1} = (0, 1, \ldots, i+1)$$

et $C^\star$ la U-catégorie définie par ob $C^\star$ = ob C,

$$\operatorname{Hom}_{C^\star}(X, Y) = \bigcup_{i \in N} \operatorname{Hom}_{C^i}(X, Y);$$

la composition des morphismes résultant de la composition

$$\Delta_i \times \Delta_j \to \Delta_{ij+i+j} \{ (l, m) \to l(j+1) + m \}.$$

On peut alors introduire dans $C^\star$ les notions de produits fibrés, noyaux, etc. et leurs duales. Expliquons, par exemple, la définition du conoyau assez différente de celle donnée dans (1). $f^i = (f^i_0, \ldots, f^i_{i+1}) \in \operatorname{Hom}_{C^i}(X, Y)$ est dit faiblement injectif (faiblement surjectif) si $\underset{\sim}{f}^i(\tilde{f}^i) \in Fl[(U - \text{Ens})^i]$ défini par $\underset{\sim}{f}^i_j(U) = f^i_j \circ U$, $(\tilde{f}^i_j(\varphi) = \varphi \circ f^i_j)$ est injectif pour tout Z ∈ ob C et tout $u \in \operatorname{Hom}_{C}(Z, X)$ [tout $\varphi \in \operatorname{Hom}_{C}(Y, Z)$]. La suite $X^{i-l} \xrightarrow{f^{i-l}} X^i \xrightarrow{f^i} X^{i+l}$ de $C^\star$ (dite de degré $l > 0$) est quasi exacte à gauche si

$$f^i_j \circ f^{i-l}_k = f^i_{k+l} \circ f^{i-l}_j \qquad \text{pour} \quad j \leq k \leq i - l + 1.$$

On a une définition analogue pour $l < 0$.

On se limitera ici aux cas $l = 1$ et $l = -1$.

Définition. — Si $X^{i-1} \xrightarrow{f^{i-1}} X^i \in Fl(C^{i-1})$, on appelle conoyau de f^{i-1} (s'il existe) un couple $(\operatorname{coker} f^{i-1}, \bar{f}^{i-1})$ avec $\operatorname{coker} f^{i-1} \in$ ob C, $\bar{f}^{i-1} \in Fl(C^i)$ tel que :

a. $\bar{f}^{i-1}$ est faiblement surjectif,

b. les suites $X^{i-1} \xrightarrow{f^{i-1}} X^i \xrightarrow{f^i} X^{i+1}$ quasi exactes à gauche sont celles qui se factorisent par

$$\begin{array}{ccccc} X^{i-1} & \xrightarrow{f^{i-1}} & X^i & \xrightarrow{f^i} & X^{i+1} \\ & & & \searrow^{\bar{f}^{i-1}} & \uparrow u \\ & & & & \operatorname{coker} f^{i-1} \end{array}$$

avec *u* unique.

Proposition 1. — C^* *possède des conoyaux (des noyaux) s'il admet des* U-*limites inductives finies (des* U-*limites projectives finies et des noyaux dans* C^i).

Conformément à ([1]) si $f^i \in \operatorname{Hom}_{C^i}(X^i, X^{i+1})$ l'image de f^i est le noyau $(\operatorname{im} f^i, f^i_*)$ du conoyau de f^i; la coimage de f^i est le conoyau $(\operatorname{coim} f^i, f^{i*})$ de son noyau, d'où le diagramme commutatif :

$$\begin{array}{ccccccc} & & & \operatorname{im} f^i & & & \\ & & {}^{f^{i\#}}\nearrow & & \searrow^{f^i_*} & & \\ \ker f^i & \xrightarrow{\underline{f}^i} & X^i & & & X^{i+1} & \xrightarrow{\bar{f}^i} \operatorname{coker} f^i, \\ & & {}_{f^{i,*}}\searrow & & \nearrow_{f^{i,\#}} & & \\ & & & \operatorname{coim} f^i & & & \end{array}$$

avec $f^i_\#$, $f^{i\#} \in Fl(C)$; f^i_*, $f^{i*} \in Fl(C^i)$; $\underline{f}^i \in Fl(C^{i-1})$ et $\bar{f}^i \in Fl(C^{i+1})$.

Si $f^i_\#(f^{i,\#})$ est un isomorphisme, f^i est dit un monomorphisme (épimorphisme) effectif ([3]).

Proposition 2. — *Les conditions suivantes sont équivalentes pour toute suite :*

(1) $$X^{i-1} \xrightarrow{f^{i-1}} X^i \xrightarrow{f^i} X^{i+1}.$$

a. $(X^{i-1}, f^{i-1}) = \ker f^i$; $(X^{i+1}, f^i) = \operatorname{coker} f^{i-1}$;
b. f^{i-1} *monomorphisme effectif;* $(X^{i+1}, f^i) = \operatorname{coker} f^{i-1}$;
c. $(X^{i-1}, f^{i-1}) = \ker f^i$; f^i *épimorphisme effectif;*
d. f^{i-1} (f^i) *monomorphisme (épimorphisme) effectif et* $\operatorname{im} f^{i-1} = \ker f^i$.

Si elles sont vérifiées (1) est dite exacte et les conditions précédentes sont équivalentes à

e. pour tout $Z \in \operatorname{ob} C$:

$$\operatorname{Hom}_C(Z, X^{i-1}) \xrightarrow{\underline{f}^{i-1}} \operatorname{Hom}_C(Z, X^i) \xrightarrow{\underline{f}^i} \operatorname{Hom}_C(Z, X^{i+1})$$

et

$$\operatorname{Hom}_C(X^{i+1}, Z) \xrightarrow{\tilde{f}^i} \operatorname{Hom}_C(X^i, Z) \xrightarrow{\tilde{f}^{i-1}} \operatorname{Hom}_C(X^{i-1}, Z)$$

sont exactes à gauche dans U-Ens.

Exemples :

A. Dans (U-Top) pour que (1) soit exacte il faut et il suffit qu'elle soit exacte dans (U-Ens) et que X^{i-1} (X^{i+1}) soit muni de la topologie la moins fine (plus fine) rendant continus les morphismes f^{i-1} (f^i) le résultat se généralise à la catégorie des U-sites (3).

B. Dans (U-Ann) = catégorie des espaces annelés éléments de U..., pour que

$$(X^{i-1}, O_{X^{i-1}}) \xrightarrow{F^{i-1}=(f^{i-1}, \varphi^{i-1})} (X^i, O_{X^i}) \xrightarrow{F^i=(f^i, \varphi^i)} (X^{i+1}, O_{X^{i+1}})$$

soit exacte il faut et il suffit que

1° $$X^{i-1} \xrightarrow{f^{i-1}} X^i \xrightarrow{f^i} X^{i+1}$$

soit exacte dans (U-Top).

2° $$O_{X^{i+1}} \xrightarrow{\varphi^i} \oplus_k f^i_{k*}(O_{X^i}) \xrightarrow{\varphi^{i-1}} \oplus_{j,k} f^i_{k*} . f^{i-1}_{j*}(O_{X^{i-1}})$$

soit exacte à gauche dans la sous-catégorie des espaces annelés sur X^{i+1}.

3° $$\prod_{j \leq k} f^{i-1*}_k f^{i*}_j (O_{X^{i+1}}) \xrightarrow{\varphi^i} \prod_k f^{i-1*}_k (O_{X^i}) \xrightarrow{\varphi^{i-1}} O_{X^{i-1}}$$

soit exacte à droite dans la sous-catégorie des espaces annelés sur X^{i-1}.

Par exemple, si $X_0 \xrightarrow{f} X$ est fidèlement plat et quasi compact dans (Sch) ([2]), la suite

$$X_0 \underset{X}{\times} X_0 \to X_0 \to X$$

est exacte dans (Sch).

C. Si $F : C' \to C$ est un foncteur fibrant de U-petites catégories ([3]), l'exactitude de $X^{i+1} \xrightarrow{f^i} X^i \xrightarrow{f^{i-1}} X^{i-1}$, dans C est équivalente à l'exactitude de $C'_{X^{i-1}} \xrightarrow{F^{i-1}} C'_{X^i} \xrightarrow{F^i} C'_{X^{i+1}}$ dans $\tilde{C}'$ [on pose ob $\tilde{C}'$ = ensemble des C'_X, $Fl(\tilde{C}')$ = ensemble des foncteurs « image inverse »] et entraîne sous certaines conditions.

1° $$Fl C'_{X^{i-1}} \xrightarrow{F^{i-1}} Fl C'_{X_i} \xrightarrow{F^i} Fl C'_{X^{i+1}} \text{ exacte}$$

(qui entraîne pour $i = 0$ la descente des morphismes).

2° $$\text{ob } C'_{X^{i-1}} \xrightarrow{F^{i-1}} \text{ob } C'_{X^i} \xrightarrow{F^i} \text{ob } C'_{X^{i+1}} \text{ exacte}$$

(qui entraîne pour $i = 0$ la descente des objets.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

([1]) A. GROTHENDIECK, *Sur quelques points d'algèbre homologique* (*Tohoku Math. J.*).

([2]) A. GROTHENDIECK, *Séminaire de Géométrie algébrique*, 1960-1961.

([3]) A. GROTHENDIECK, *Séminaire de Géométrie algébrique*, 1963 (Demazure : exposé I) et 1964 (Verdier : exposés I, II, III).

(1, *rue Guy-de-la-Brosse, Paris*, 5e.)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Critères de représentabilité des foncteurs.*
Note (*) de M. **Jean Benabou**, présentée par M. Henri Villat.

On donne un critère « formel » de représentabilité de foncteurs F à valeurs dans les ensembles. Ce critère est utilisé pour obtenir des conditions suffisantes maniables, qui se ramènent à montrer que F n'est pas « trop grand ». Différents critères de majoration permettent de retrouver la plupart des cas « concrets » de représentabilité et d'existence d'adjoints.

1. Critère « formel » de représentabilité. — Soit $\mathfrak{U}$ un univers. Si $\mathcal{S}$ et $\mathcal{C}$ sont deux $\mathfrak{U}$-catégories, X un objet de $\mathcal{C}$ et $K : \mathcal{S} \to \mathcal{C}$ un foncteur, un système projectif de source X et de but K : $\xi = (\xi(S) : X \to K(S))$ $(S \in \mathrm{Ob}(\mathcal{S}))$ est un morphisme du foncteur constant K_X dans K. On note Proj (X, K) l'ensemble de ces systèmes. Si $\mathcal{C}'$ est une $\mathfrak{U}$-catégorie et $F : \mathcal{C} \to \mathcal{C}'$ un foncteur, on note $F \circ \xi$ le système $(F(\xi(S))) \in \mathrm{Proj}\,(F(X), F \circ K)$. Si $F \circ K$ a une limite projective $\xi' \in \mathrm{Proj}(X', F \circ K)$, on note $\lambda(F\xi)$ le morphisme canonique $F(X) \to X'$. On dit que $\xi \in \mathrm{Proj}(X, K)$ est *séparant* (resp. *recollant*) si, pour tout objet Y de $\mathcal{C}$, le morphisme $\lambda(\mathrm{Hom}(Y, \xi)) : \mathrm{Hom}(Y, X) \to \varprojlim \mathrm{Hom}(Y, K(.))$ est injectif (resp. surjectif). [En général $\varprojlim \mathrm{Hom}(Y, K(.))$ *n'est pas* un $\mathfrak{U}$-ensemble.] Il est clair que ξ est recollant et séparant $\Leftrightarrow \xi = \varprojlim K$.

Soit $\mathcal{C}$ une $\mathfrak{U}$-catégorie et $F : \mathcal{C} \to \mathrm{Ens}\,(\mathfrak{U})$ un foncteur de $\mathcal{C}$ dans la catégorie des ensembles qui sont éléments de $\mathfrak{U}$. On définit [(1) ou (4)] une $\mathfrak{U}$-catégorie $\mathcal{S}$ et un foncteur $K : \mathcal{S} \to \mathcal{C}$ de la façon suivante : Les objets de $\mathcal{S}$ sont les couples (X, x) où $X \in \mathrm{Ob}(\mathcal{C})$ et $x \in F(X)$; les flèches sont les couples (f, x) où $f : X \to Y \in \mathcal{C}$ et $x \in F(X)$; la source de (f, x) est (X, x) et le but est $(Y, F(f)(x))$; la composition est

$$(g, F(f)(x))(f, x) = (gf, x).$$

Le foncteur K est défini par

$$K(X, x) = X; \qquad K(f, x) = f.$$

Théorème 1. — *Les conditions suivantes sont équivalentes :*

(i) *Le foncteur* $F : \mathcal{C} \to \mathrm{Ens}\,(\mathfrak{U})$ *est représentable;*

(ii) *La catégorie* $\mathcal{S}$ *a un objet initial;*

(iii) *Le foncteur* K *a une limite projective et* F *est compatible avec cette limite;*

(iv) *Il existe un objet* X *de* $\mathcal{C}$ *et un système projectif séparant* $\xi \in \mathrm{Proj}\,(X, K)$ *tel que* $\lambda\,(F\xi) : F(X) \to \varprojlim F \circ K$ *est surjective.*

2. Majorations. — Une $\mathfrak{U}$-catégorie $\mathcal{J}$ est $\mathfrak{U}$-*petite*, s'il existe une $\mathfrak{U}$-catégorie $\mathcal{K}$ équivalente à $\mathcal{J}$ et telle que $\mathrm{Ob}\,(\mathcal{K}) \in \mathfrak{U}$. Un foncteur

$\Phi : \mathcal{J} \to \mathcal{C}$ est $\mathcal{U}$-*petit* si $\mathcal{J}$ et $\mathcal{C}$ sont deux $\mathcal{U}$-catégories et si $\mathcal{J}$ est $\mathcal{U}$-petite. Un objet X d'une $\mathcal{U}$-catégorie $\mathcal{C}$ est à *sous-objets* (resp. quotients) $\mathcal{U}$-*petits* si la catégorie des sous-objets de X (resp. des quotients de X) est $\mathcal{U}$-petite; il est $\mathcal{U}$-*petit* s'il est à sous-objets et objets-quotients $\mathcal{U}$-petits. $\mathcal{C}$ est *à petits quotients* (resp. sous-objets, resp. objets) si tout $X \in \mathrm{Ob}(\mathcal{C})$ est à quotients (resp. sous-objets, resp. quotients et sous-objets) $\mathcal{U}$-petits. Les catégories « usuelles » sont toutes à petits objets. Une $\mathcal{U}$-catégorie $\mathcal{C}$ est à $\mathcal{U}$-$\varprojlim$ si tout foncteur $\mathcal{U}$-petit de but $\mathcal{C}$ admet une $\varprojlim$.

Soit $\mathcal{C}$ une $\mathcal{U}$-catégorie et $F : \mathcal{C} \to \mathrm{Ens}(\mathcal{U})$ un foncteur. En général, le foncteur K du paragraphe 1 n'est pas $\mathcal{U}$-petit. Nous allons donner plusieurs « critères de majoration » permettant de ramener (iii) à la considération de $\varprojlim$ de foncteurs $\mathcal{U}$-petits.

Soit $f : X \to Y \in \mathcal{C}$, et $y \in F(Y)$ on dit que *y passe par f* s'il existe $x \in F(x)$ tel que $y = F(f)(x)$. On dit que $x \in F(X)$ *engendre* X si pour tout couple $f, g : X \to Y$, $F(f)(x) = F(g)(x) \Rightarrow f = g$. On dit que $x \in F(X)$ *engendre strictement* X si pour tout sous-objet $j : X' \to X$ de X, si x passe par j, j est un isomorphisme. F est $\mathcal{U}$-*borné* s'il existe une famille $\mathcal{M} = (X_m)_{m \in M}$ avec $M \in \mathcal{U}$, $X_m \in \mathrm{Ob}(\mathcal{C})$ telle que pour tout $X \in \mathrm{Ob}(\mathcal{C})$ et $x \in F(X)$, il existe $f : X_m \to X$ tel que x passe par f. F est *génériquement* $\mathcal{U}$-*borné* s'il existe une famille $\mathcal{G} = (X_\gamma)_{\gamma \in \Gamma}$ avec $\Gamma \in \mathcal{U}$, $X_\gamma \in \mathrm{Ob}(\mathcal{C})$ telle que si $x \in F(X)$ engendre X, X est isomorphe à un des X_γ. F est *strictement* $\mathcal{U}$-*borné* s'il existe une famille $\mathcal{L} = (X_\lambda)_{\lambda \in \Lambda}$ avec $\Lambda \in \mathcal{U}$, $X_\lambda \in \mathrm{Ob}(\mathcal{C})$ telle que si $x \in F(X)$ engendre strictement X, X est isomorphe à un X_λ.

La notion essentielle est celle de foncteur $\mathcal{U}$-borné. En effet, si F est $\mathcal{U}$-borné, on définit une catégorie $\mathcal{U}$-*petite* $\mathcal{S}'$ et un foncteur $\Phi = \mathcal{S}' \to \mathcal{S}$ de la manière suivante : Les objets de $\mathcal{S}'$ sont les couples (m, x) où $m \in M$ et $x \in F(X_m)$; les flèches sont les quadruples (n, f, m, x) où $f : X_m \to X_n \in \mathcal{C}$ et $x \in F(X_m)$, la source étant (m, x) et le but $(n, F(f)(x))$; la composition est donnée par

$$(p, g, n, F(f)(x)) \circ (n, f, m, x) = (p, gf, m, x);$$

le foncteur Φ est défini par

$$\Phi(m, x) = (X_m, x), \qquad \Phi(n, f, m, x) = (f, x).$$

Avec ces notations, on a :

LEMME 1. — *Si $\mathcal{C}$ est à produits fibrés et $F : \mathcal{C} \to \mathrm{Ens}$ est $\mathcal{U}$-borné et commute avec les produits fibrés; pour toute $\mathcal{U}$-catégorie $\mathcal{C}'$ et tout foncteur $K' : \mathcal{S} \to \mathcal{C}'$, K' a une limite projective $\Leftrightarrow$ $K' \circ \Phi$, petit foncteur, a une limite projective, et les deux sont canoniquement isomorphes.*

On exprime ceci en disant que Φ fait de $\mathcal{S}'$ une catégorie *cofinale* dans $\mathcal{S}$.

THÉORÈME 2. — *Soit $\mathcal{C}$ une $\mathcal{U}$-catégorie ayant des $\mathcal{U}$-$\varprojlim$. Un foncteur $F : \mathcal{C} \to \mathrm{Ens}(\mathcal{U})$ est représentable $\Leftrightarrow$ il est $\mathcal{U}$-borné et commute avec les $\varprojlim$.*

Pour reconnaître qu'un foncteur F : $\mathcal{C} \to \mathrm{Ens}(\mathcal{U})$ est $\mathcal{U}$-borné on dispose des critères suivants :

PROPOSITION 1. — *Soit* $\mathcal{I}$ *une* $\mathcal{U}$*-petite catégorie et*

$$\Phi : \mathcal{I} \to \mathrm{Fonct}(\mathcal{C}, \mathrm{Ens}(\mathcal{U}));$$

$i \leadsto F_i : \mathcal{C} \to \mathrm{Ens}(\mathcal{U})$, *un foncteur. Si les* F_i *sont tous* $\mathcal{U}$*-bornés,* $\varinjlim_i F_i$ *est* $\mathcal{U}$*-borné.*

Supposons pour simplifier que $\mathcal{C}$ est à $\mathcal{U}$-$\varprojlim$ et que F commute aux $\mathcal{U}$-$\varprojlim$.

PROPOSITION 2. — *Si* $\mathcal{C}$ *est à petits sous-objets : génériquement* $\mathcal{U}$*-borné* $\Rightarrow$ *strictement* $\mathcal{U}$*-borné* $\Rightarrow$ $\mathcal{U}$*-borné.*

PROPOSITION 3. — *Si* $\mathcal{C}$ *est à petits objets quotients :* $\mathcal{U}$*-borné* $\Rightarrow$ *génériquement* $\mathcal{U}$*-borné* $\Rightarrow$ *strictement* $\mathcal{U}$*-borné.*

Les trois notions coïncident dans le cas où $\mathcal{C}$ est à petits objets, et l'on a alors :

PROPOSITION 4. — *Si* $\mathcal{C}$ *est à petits objets et* $G : \mathcal{C} \to \mathrm{Ens}(\mathcal{U})$ *est un foncteur* $\mathcal{U}$*-borné, tout sous-foncteur* F *de* G, *qui commute avec les* $\varprojlim$, *est* $\mathcal{U}$*-borné.*

Dans le cas où $\mathcal{C}$ admet un cogénérateur C, c'est-à-dire un objet tel que le foncteur $\mathrm{Hom}(.,C) : \mathcal{C} \to \mathrm{Ens}(\mathcal{U})$ soit fidèle, on a un critère de majoration « indépendant du foncteur F ». En effet :

PROPOSITION 5. — *Soit* $\mathcal{C}$ *une* $\mathcal{U}$*-catégorie à* $\mathcal{U}$*-limites projectives, ayant un cogénérateur* C *tel que pour tout* $I \in \mathcal{U}$, C^I *soit à sous-objets* $\mathcal{U}$*-petits (c'est le cas si* $\mathcal{C}$ *est à sous-objets petits) un foncteur* $F : \mathcal{C} \to \mathrm{Ens}(\mathcal{U})$ *est représentable si et seulement si il commute aux limites projectives.*

3. REMARQUES ET APPLICATIONS.

Remarque 1. — Toutes les définitions se dualisent au cas des foncteurs contravariants, et les résultats subsistent.

Remarque 2. — Avec des modifications évidentes, tout ce qui précède est valable si l'on ne se place pas dans le « contexte des univers », mais dans le formalisme où l'on distingue « classes » et « ensembles », « grosses catégories » et « petites catégories ».

Les critères de représentabilité donnés au paragraphe 2 permettent de retrouver, en général avec des hypothèses plus faibles, les théorèmes d'existence d'adjoints donnés par Freyd [2]. Par exemple, du théorème 2, on déduit :

THÉORÈME 3. — *Soit* $\mathcal{C}$ *une catégorie à limites projectives et* $S : \mathcal{C} \to \mathcal{D}$ *un foncteur,* S *a un adjoint à gauche si et seulement si il commute avec les limites projectives et pour tout objet* D *de* $\mathcal{D}$, *le foncteur* $\mathrm{Hom}(D, S(.))$ *est borné.*

[Freyd obtient le même théorème en supposant, en outre, que $\mathcal{C}$ est à petits sous-objets et que pour tout $D \in Ob(\mathcal{D})$, $Hom(D, S(.))$ n'est pas le foncteur vide.]

La proposition 4 permet de construire des « objets définis par générateurs et relations » quand on sait construire des « objets libres ». De façon précise on a :

THÉORÈME 4. — *Soient* $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}$, $\mathcal{C}$ *des* $\mathcal{U}$*-catégories et* $S : \mathcal{A} \to \mathcal{B}$; $P : \mathcal{B} \to \mathcal{C}$, $Q : \mathcal{A} \to \mathcal{C}$ *des foncteurs tels que :*

(i) $P \circ S = Q$ *et* P *est fidèle;*

(ii) $\mathcal{A}$ *est à petits objets;*

(iii) $\mathcal{A}$ *est à* $\mathcal{U}$*-limites projectives et* Q *a un adjoint à gauche.*

Alors S *admet un adjoint à gauche* $\Leftrightarrow$ S *commute avec les* $\mathcal{U}$*-limites projectives.*

Par exemple, si $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ sont des catégories d'ensembles « munies de structures » $\mathcal{C}$ est la catégorie des ensembles, P et Q sont les foncteurs qui « oublient les structures » et S un foncteur qui « oublie une partie de la structure », (i) et (ii) sont satisfaits et il suffit de vérifier (iii) et de savoir que S commute aux $\varprojlim$, ce qui est en général assez facile, pour que S admette un adjoint à gauche.

De la proposition 4 on déduit encore :

THÉORÈME 5. — *Soit* $\mathcal{C}$ *une* $\mathcal{U}$*-catégorie à* $\mathcal{U}$-$\varprojlim$ *et petits objets,* $\mathcal{C}$ *a des* $\mathcal{U}$*-limites inductives si et seulement si il existe une* $\mathcal{U}$*-catégorie* $\mathcal{A}$ *ayant des* $\mathcal{U}$*-sommes directes et un foncteur fidèle* $P : \mathcal{C} \to \mathcal{A}$ *ayant un adjoint à gauche.*

[Les applications de ce théorème au cas où $\mathcal{A} = Ens(\mathcal{U})$ et P est le foncteur « oubli de structures » sont très nombreuses.]

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) EHRESMANN, *Gattungen von lokalen Structuren* (*Jahresberichte der Deutschen. Mat. Vereinigung*, 60, 1957).

(2) FREYD, *Abelian Categories*, Harper et Row, New-York, 1964.

(3) GROTHENDIECK, *Éléments de Géométrie algébrique*, chap. 0, Presses Universitaires de France, 1961.

(4) KAN, *Adjoint Functors* (*Trans. Amer. Mat. Soc.*, 1958).

(65, *rue d'Hauteville, Paris,* 5e.)

TOPOLOGIE ALGÉBRIQUE. — *Limites et fibrés.*
Note (*) de M. **Michel André** [1], présentée par M. Jean Leray.

La suite spectrale des fibrés au sens de Kan (en homologie) [6] découle d'une manière simple d'une suite spectrale de limites (directes).

Soit F un foncteur d'une petite catégorie $\mathfrak{A}$ dans une catégorie abélienne $\mathfrak{M}$. Je suppose l'existence des sommes directes infinies dans $\mathfrak{M}$, j'exige en outre qu'une somme directe infinie de suites exactes soit une suite exacte. Je vais définir l'homologie de $\mathfrak{A}$ à coefficients F : $H_*(\mathfrak{A}; F)$. En premier lieu, considérons

$$C_n(\mathfrak{A}; F) = \sum_{A_0 \to A_1 \to \ldots \to A_n} F(A_0).$$

Puis définissons une différentielle $d = \sum (-1)^i d_i$, où d_i envoie $F(A_0)$ correspondant à $A_0 \overset{\alpha_1}{\to} A_1 \overset{\alpha_2}{\to} \ldots \to A_n$ sur $F(A_0)$ correspondant à $A_0 \overset{\alpha_1}{\to} A_1 \overset{\alpha_2}{\to} \ldots \to A_{i-1} \xrightarrow{\alpha_{i+1}\alpha_i} A_{i+1} \to \ldots \to A_n$ par l'identité si $0 < i < n$, sur $F(A_0)$ correspondant à $A_0 \overset{\alpha_1}{\to} A_1 \overset{\alpha_2}{\to} \ldots \to A_{n-1}$ par l'identité si $i = n$ et sur $F(A_1)$ correspondant à $A_1 \overset{\alpha_2}{\to} A_2 \overset{\alpha_3}{\to} \ldots \to A_n$ par $F(\alpha_1)$ si $i = 0$. On pose alors

$$H_n(\mathfrak{A}; F) = H_n(C_*(\mathfrak{A}; F))$$

et il est clair qu'à une suite exacte courte de coefficients

$$0 \to F' \to F \to F'' \to 0$$

correspond une suite exacte longue d'homologie :

$$\ldots \to H_n(\mathfrak{A}; F') \to H_n(\mathfrak{A}; F) \to H_n(\mathfrak{A}; F'') \to H_{n-1}(\mathfrak{A}; F') \to \ldots \to H_0(\mathfrak{A}; F'') \to 0.$$

On obtient donc un ∂-foncteur [[3], [4], [5]]. A toute paire d'objets A de $\mathfrak{A}$ et M de $\mathfrak{M}$ correspond un foncteur [A, M] de $\mathfrak{A}$ dans $\mathfrak{M}$, dit *élémentaire* :

$$[A, M](X) = \sum_{A \to X} M.$$

Lemme d'unicité. — *Le ∂-foncteur* $H_*(\mathfrak{A}; F)$ *jouit des deux propriétés suivantes qui le caractérisent à une équivalence près :*

(i) $H_0(\mathfrak{A}; F) = \varinjlim_{\mathfrak{A}} F$;

(ii) $H_n(\mathfrak{A}; F) = 0$ *si* $n > 0$ *et si* F *est élémentaire.*

Soit $\mathfrak{A}^0$ la catégorie duale de $\mathfrak{A}$. Si F est un foncteur qui envoie tout morphisme de $\mathfrak{A}$ sur un isomorphisme de $\mathfrak{M}$, on peut lui faire correspondre un foncteur F^0 de $\mathfrak{A}^0$ dans $\mathfrak{M}$:

$$F^0(\alpha^0) = F^{-1}(\alpha).$$

Le foncteur F ou F^0 est dit *local.*

LEMME DE SYMÉTRIE. — *Pour les foncteurs locaux, les foncteurs* $H_*(\mathfrak{A}; F)$ *et* $H_*(\mathfrak{A}^0; F^0)$ *sont naturellement équivalents.*

Pour le démontrer, on construit un isomorphisme naturel de $C_*(\mathfrak{A}; F)$ sur $C_*(\mathfrak{A}^0; F^0)$ compatible avec les différentielles. En utilisant F et les morphismes de $\mathfrak{A}$ plutôt que F^0 et les morphismes de $\mathfrak{A}^0$, on peut écrire

$$C_n(\mathfrak{A}^0; F^0) = \sum_{A_0 \to A_1 \to \ldots \to A_n} F(A_n).$$

Par définition, l'isomorphisme envoie $F(A_0)$ correspondant à $A_0 \xrightarrow{\alpha_1} A_1 \xrightarrow{\alpha_2} \ldots \to A_n$ dans $C_n(\mathfrak{A}; F)$ sur $F(A_n)$ correspondant à $A_0 \xrightarrow{\alpha_1} A_1 \xrightarrow{\alpha_2} \ldots \to A_n$ dans $C_n(\mathfrak{A}^0; F^0)$ par l'isomorphisme $F(\alpha_n \alpha_{n-1} \ldots \alpha_1)$ de $F(A_0)$ sur $F(A_n)$.

Pour obtenir une suite spectrale, considérons maintenant un foncteur $\pi : \mathfrak{E} \to \mathfrak{B}$. A tout objet B de $\mathfrak{B}$ correspond une *fibre* $\mathcal{F}_B$ qui est la catégorie suivante : un objet est une paire (E, β) consistant en un objet E de $\mathfrak{E}$ et un morphisme $\beta : \pi E \to B$ et un morphisme de (E, β) dans (E', β') est un morphisme $\varepsilon : E \to E'$, avec $\beta'_{\circ} \pi\varepsilon = \beta$. Il y a un foncteur naturel de $\mathcal{F}_B$ dans $\mathfrak{E}$: ainsi à tout foncteur F de $\mathfrak{E}$ dans $\mathfrak{M}$ correspond un foncteur $F \mid \mathcal{F}_B$ de $\mathcal{F}_B$ dans $\mathfrak{M}$. La catégorie $\mathcal{F}_B$ dépend en outre naturellement de B. Dorénavant les flèches représenteront, soit un morphisme de $\mathfrak{E}$, soit un objet d'une fibre, soit un morphisme de $\mathfrak{B}$:

$$E' \to E, \qquad E \to B, \qquad B \to B',$$

avec une loi de composition partielle évidente. Ainsi un morphisme de $\mathcal{F}_B$ donne lieu au diagramme commutatif :

$$\begin{array}{ccc} E & \searrow & \\ \downarrow & & B \\ E' & \nearrow & \end{array}$$

Soit F un foncteur de $\mathfrak{E}$ dans $\mathfrak{M}$ et considérons

$$C_n(\pi; F) = \sum_{E_0 \to E_1 \to \ldots \to E_p \to B_0 \to B_1 \to \ldots \to B_{n-p}} F(E_0).$$

Puis définissons une différentielle $d = d' + d''$, avec

$$d' = \sum (-1)^i d'_i \qquad \text{et} \qquad d'' = \sum (-1)^{j+p} d''_j.$$

Pour la composante

$$E_0 \to E_1 \to \ldots \to E_p \to B_0 \to B_1 \to \ldots \to B_{n-p}$$

le morphisme d'_i correspond au morphisme d_i de $C_p(\mathcal{F}_{B_0}; F \mid \mathcal{F}_{B_0})$ et le morphisme d''_j, au morphisme d_j de $C_{n-p}(\mathfrak{B}; [\pi E_p, F(E_0)])$. Par le lemme d'unicité, on démontre que

$$H_n(\pi; F) = H_n(\mathfrak{E}; F).$$

Classiquement on obtient une suite spectrale en utilisant en premier lieu la différentielle d', puis la différentielle d''. Il est aisé d'en calculer le premier terme :

$$E^1_{p,q} = C_p(\mathfrak{B}; B \rightsquigarrow H_q(\mathcal{F}_B; F \mid \mathcal{F}_B)).$$

Et l'on obtient le résultat final : la suite spectrale des limites :

Proposition. — *Soit* π *un foncteur de* $\mathfrak{E}$ *dans* $\mathfrak{B}$, *dont les fibres sont notées* $\mathcal{F}_B$ *et soit* F *un foncteur de* $\mathfrak{E}$ *dans* $\mathfrak{M}$. *Alors il existe une suite spectrale du type suivant* :

$$H_p(\mathfrak{B}; B \rightsquigarrow H_q(\mathcal{F}_B; F \mid \mathcal{F}_B)) \underset{p}{\Rightarrow} H_n(\mathfrak{E}; F).$$

Remarque. — La suite spectrale des limites est une généralisation de la suite spectrale en homologie des groupes [(2), p. 350]. Sans référence, on m'a signalé qu'elle apparaissait chez Artin, Grothendieck, Verdier.

Application : La suite spectrale des fibrés au sens de Kan. — Soit $\underline{A}$ un complexe semi-simplicial et adjoignons-lui la catégorie $\mathfrak{A}$ suivante. Un objet A de $\mathfrak{A}$ est un simplexe de $\underline{A}$ et un morphisme de A dans A′ est une application monotone de $[0, 1, \ldots, \dim A]$ dans $[0, 1, \ldots, \dim A']$ telle que l'application correspondante dans $\underline{A}$ envoie A′ sur A. La catégorie $\mathfrak{A}$ est plutôt destinée à la cohomologie et la catégorie $\mathfrak{A}^0$ à l'homologie. Un foncteur de $\mathfrak{A}$ dans $\mathfrak{M}$ est un système cohomologique de coefficients, un foncteur de $\mathfrak{A}^0$ dans $\mathfrak{M}$ est un système homologique de coefficients et un foncteur local de $\mathfrak{A}$ dans $\mathfrak{M}$ donne à la fois un système cohomologique et un système homologique pour $\underline{A}$: on retrouve la notion classique de système local de coefficients pour un complexe semi-simplicial. Si G est un système homologique, on peut définir $H_n(\underline{A}; G)$ grâce à

$$C_n(\underline{A}; G) = \sum_{\dim A = n} G(A).$$

Par le lemme d'unicité, on démontre que (subdivision)

$$H_n(\underline{A}; G) \cong H_n(\mathfrak{A}^0; G).$$

Considérons maintenant une application semi-simpliciale $p : \underline{E} \to \underline{B}$. Il en découle un foncteur $\pi : \mathfrak{E} \to \mathfrak{B}$. A chaque simplexe B de $\underline{B}$ correspond un complexe-fibre $\underline{F}_B$ [(6), p. 387] et une catégorie-fibre $\mathcal{F}_B$. La catégorie $\mathcal{F}_B$ est la catégorie correspondant au complexe $\underline{F}_B$ et le foncteur de $\mathcal{F}_B$ dans $\mathfrak{E}$

est le foncteur correspondant à l'application de $\underline{F}_B$ dans E. Considérons maintenant la suite spectrale des limites et remarquons que nous faisons de l'homologie avec les catégories $\mathfrak{E}$ et $\mathfrak{B}$, propres à la cohomologie de $\underline{E}'$ et de $\underline{B}$. Pour remédier à cet inconvénient supposons F local et posons $G = F^0$. Dans ce cas, $F \mid \mathcal{F}_B$ est aussi local. Par conséquent non seulement

$$H_n(\mathfrak{E}; F) \cong H_n(\mathfrak{E}^0; G) \cong H_n(\underline{F}; G),$$

mais encore

$$H_n(\mathcal{F}_B; F \mid \mathcal{F}_B) \cong H_n(\underline{F}_B; G \mid \underline{F}_B)$$

(grâce au lemme de symétrie). On a donc le résultat suivant :

Proposition. — *Soit p une application semi-simpliciale de* $\underline{E}$ *dans* $\underline{B}$, *dont les fibres sont notées* $\underline{F}_B$ *et soit* G *un système local de coefficients pour* $\underline{E}$. *Alors il existe une suite spectrale du type suivant :*

$$H_p(\mathfrak{B}; B \rightsquigarrow H_q(\underline{F}_B; G \mid \underline{F}_B)) \underset{p}{\Rightarrow} H_n(\underline{E}; G)$$

où $\mathfrak{B}$ *est la catégorie correspondant au complexe* $\underline{B}$.

L'application p est dite G-*fibrée* si le foncteur de $\mathfrak{B}$ dans $\mathfrak{M}$ qui fait correspondre à B l'objet $H_q(\underline{F}_B; G \mid \underline{F}_B)$ est local pour tout $q \geq 0$. Dans ce cas, on peut appliquer une troisième fois le lemme de symétrie et obtenir la suite spectrale :

$$H_p(\underline{B}; B \rightsquigarrow H_q(\underline{F}_B; G \mid \underline{F}_B)) \underset{p}{\Rightarrow} H_n(\underline{E}; G)'$$

qui contient en particulier la suite spectrale des fibrés, puisque tout fibré est G-fibré [*voir* (6), par exemple, p. 431].

On développe de même une théorie relative pour obtenir la suite spectrale relative des fibrés.

(*) Séance du 4 janvier 1965.
(1) National Science Foundation, Contract n° GP-3685.

(2) H. Cartan et S. Eilenberg, *Homological algebra*, Princeton University Press, Princeton, N. J., 1956.
(3) R. Deheuvels, *Bull. Soc. Math. France*, 9, 1962, p. 261-321.
(4) G. Nöbeling, *Topology*, 1, 1962, p. 47-61.
(5) J.-E. Roos, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3702.
(6) M. Zisman, *Ann. Inst. Fourier*, 10, 1960, p. 345-458.

(*Cornell University, Ithaca, New York.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Impossibilité de la division par un polynome dans* $\mathcal{O}'_C$. Note (*) de M. **Mohamed Salah Baouendi**, présentée par M. Jean Leray.

Rappelons brièvement les notations utilisées dans ([1]). Pour x appartenant à R^n, notons

$$|x| = r = \left(\sum_{i=1}^{n} x_i^2\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Pour m entier positif ou nul, et k entier quelconque, considérons la norme continue sur $\mathcal{S}$:

$$\varphi \to \|\varphi\|_{(m),k} = \sup_{x \in R^n, |j| \leq m} \left| D^j (1+r^2)^{\frac{k}{2}} \varphi(x) \right|.$$

Soient $\mathcal{S}_{(m),k}$ le complété de $\mathcal{S}$ pour cette norme, et $\mathcal{S}'_{(m),k}$ son dual. Nous avons [([4]), ([2]), ([1])]

$$\mathcal{O}_C = \lim_{k \leq 0,\, k \to -\infty} \text{ind} \left(\lim_{m \to \infty} \text{proj}\ \mathcal{S}_{(m),k} \right),$$

$$\mathcal{O}_M = \lim_{m \to \infty} \text{proj} \left(\lim_{k \leq 0,\, k \to -\infty} \text{ind}\ \mathcal{S}_{(m),k} \right),$$

$$\mathcal{O}'_C = \lim_{k \leq 0,\, k \to -\infty} \text{proj} \left(\lim_{m \to \infty} \text{ind}\ \mathcal{S}'_{(m),k} \right).$$

Nous allons montrer que la division par un polynome dans l'espace des distributions $\mathcal{O}'_C$ n'est pas toujours possible.

Donnons un contre-exemple dans le cas $n = 2$. Prenons

$$P(x_1, x_2) = x_1 x_2 + i.$$

Théorème. — *L'application linéaire suivante est non surjective :*

$$\begin{array}{c} \mathcal{O}'_C \to \mathcal{O}'_C. \\ T \longrightarrow PT \end{array}$$

Démontrons d'abord le lemme suivant :

Lemme. — *Il existe une suite* φ_n *de fonctions indéfiniment dérivables, à support compact dans* R^2, *formant un ensemble non borné dans* $\mathcal{O}_C$, *et telle que la suite* $P\varphi_n$ *soit convergente dans* $\mathcal{O}_C$.

Démonstration. — Remarquons d'abord que $\mathcal{O}_C$ étant un espace de type $\mathcal{LF}$ complet (2), les suites convergentes (respectivement bornées) de cet espace proviennent des suites convergentes (respectivement bornées) des espaces de Fréchet de définition :

$$\lim_{m \to \infty} \text{proj}\ \mathcal{S}_{(m),-k}, \qquad k \text{ entier} \geq 0.$$

Soit une suite α_n, $\alpha_n \in \mathcal{D}(\mathrm{R}^2)$, telle que

$$\alpha_n(x) = 1 \qquad \text{pour} \quad |x| \leqq n,$$

et $\forall j$, $j \in \mathrm{N}^2$, $\exists \mathrm{M}_j$ telle que

$$\sup_{x \in \mathrm{R}^2, n \in \mathrm{N}} |\mathrm{D}^j \alpha_n(x)| \leqq \mathrm{M}_j$$

P étant sans zéros réels, posons $\varphi_n = \alpha_n/\mathrm{P}$.

$\mathrm{P}\varphi_n = \alpha_n$ tend vers 1 dans $\mathcal{O}_\mathrm{C}$ $\Big[\alpha_n$ tend vers 1 dans $\lim\limits_{m \to \infty} \mathrm{proj}\, \mathcal{S}_{(m), -1}$, puisque pour tout j,

$$\sup_{x \in \mathrm{R}^2} \left| \mathrm{D}^j (1 + r^2)^{-\frac{1}{2}} \alpha_n(x) - 1) \right|$$

tend vers zéro quand n tend vers l'infini$\Big]$.

Montrons que φ_n ne reste pas bornée dans $\mathcal{O}_\mathrm{C}$. On a

$$\frac{\partial^m}{\partial x_1^m}\left(\frac{1}{\mathrm{P}(x_1, x_2)}\right) = \frac{(-1)^m m!\, x_2^m}{(\mathrm{P}(x_1, x_2))^{m+1}}.$$

Soit

$$\|\varphi_n\|_{(m), -k} = \sup_{x \in \mathrm{R}^2, |j| \leqq m} \left| (1 + r^2)^{-\frac{k}{2}} \mathrm{D}^j \left(\frac{\alpha_n(x)}{\mathrm{P}(x)}\right) \right|$$
$$\geqq \sup_{r \leqq n, x_1 = 0} \left| (1 + r^2)^{-\frac{k}{2}} \frac{\partial^m}{\partial x_1^m} \frac{1}{\mathrm{P}(x)} \right|$$

et l'on a

$$\|\varphi_n\|_{(m), -k} \geqq \frac{m!\, n^m}{(1 + n^2)^{\frac{k}{2}}},$$

ce qui montre que φ_n ne reste bornée dans aucun espace de la suite de définition :

$$\lim_{m \to \infty} \mathrm{proj}\, \mathcal{S}_{(m), -k}, \qquad \text{avec} \quad k \geqq 0.$$

C. Q. F. D.

Pour démontrer le théorème, il suffit de trouver un T appartenant à $\mathcal{O}'_\mathrm{C}$, tel que la distribution T/P ne soit pas dans $\mathcal{O}'_\mathrm{C}$. Considérons, alors, la suite φ_n du lemme précédent. Elle est non faiblement bornée (Mackey), il existe donc $\mathrm{T} \in \mathcal{O}'_\mathrm{C}$ tel que $\langle \mathrm{T}, \varphi_n \rangle$ ne soit pas bornée. Mais on a

$$\langle \mathrm{T}, \varphi_n \rangle = \left\langle \frac{\mathrm{T}}{\mathrm{P}}, \mathrm{P}\varphi_n \right\rangle;$$

$\mathrm{P}\varphi_n$ étant convergente dans $\mathcal{O}_\mathrm{C}$, T/P ne peut appartenir à $\mathcal{O}'_\mathrm{C}$.

C. Q. F. D.

Par transformation de Fourier, nous obtenons :

L'opérateur différentiel $(\partial/\partial x_1)/(\partial/\partial x_2) - i$ *n'est pas surjectif dans* $\mathcal{O}_\mathrm{M}(\mathrm{R}^2)$.

Signalons que dans R^n, avec n quelconque, la division par un polynome hypoelliptique [définition donnée dans (3)] est toujours possible dans $\mathcal{O}'_C$. En particulier, pour $n = 1$, la division dans $\mathcal{O}'_C$ par un polynome quelconque est toujours possible.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) M. S. Baouendi, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1978.

(2) A. Grothendieck, *Produits tensoriels topologiques et espaces nucléaires* (*Memoirs of the American Mathematical Society*, 1955).

(3) L. Hormander, *Linear partial differential operators*, Springer, Verlag, 1963.

(4) L. Schwartz, *Théorie des distributions* I *et* II, Hermann, Paris, 1959.

(*Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Intégration sur un ensemble semi-analytique.* Note (*) de M. **Miguel Herrera**, présentée par M. Jean Leray.

Extension des résultats de P. Lelong concernant l'intégration sur un ensemble analytique complexe au cas semi-analytique (réel). La partie régulière d'un ensemble semi-analytique M n'étant pas en général orientable, il est commode d'introduire l'homologie de M. Celle-ci permet, en outre, de retrouver dans certains cas un courant fermé, ce qui généralise le théorème de P. Lelong.

1. Définition. — Soit X une variété analytique réelle de dimension n et, pour chaque $x \in X$, soit $S(x)$ la plus petite famille de germes en x de parties de X telle que : (1) a, $b \in S(x)$ implique $a \cup b \in S(x)$; (2) $S(x)$ contient tous les germes des ensembles $(f(x) > 0)$, où f est analytique dans un voisinage de x. Alors un sous-ensemble M de X n'est dit semi-analytique que si pour tout $x \in X$ le germe de M en x appartient à $S(x)$.

Soit M un sous-ensemble semi-analytique de X. On dit que $x \in M$ est un point p-régulier de M s'il existe un voisinage ouvert U de x dans X tel que $M \cap U$ soit une sous-variété de U de dimension p. L'ensemble des points réguliers de M (points p-réguliers pour un p) est dense dans M. On dit que la dimension dim M de M est $\leq p$ s'il n'existe pas de point q-régulier de M avec $q > p$, et l'on dit que $\dim M = p$ si l'on a $\dim M \leq p$ et non $\dim M \leq p - 1$.

Si $\dim M = p$, l'ensemble M^* des points p-réguliers de M est une sous-variété de dimension p de X et $\partial M = M - M^*$ est un sous-ensemble semi-analytique avec $\dim \partial M \leq p - 1$; nous appelons ∂M le bord de M et pouvons considérer la décomposition similaire $\partial M = \partial^* M + \partial^2 M$ [1].

2. Soit X une variété différentiable de classe $\mathcal{C}^\infty$; $\mathcal{D}'^p(X)$ désigne l'espace des courants de dimension p sur X. Soient $U \subset V$ deux ouverts dans R^n; on dit que $T \in \mathcal{D}'^p(U)$ vérifie la condition C_λ sur V si pour chaque ouvert G d'adhérence compacte $G \subset V$ il existe $k(G) > 0$ tel que $\|T\|_{B_r} \leq k(G) r^\lambda$ pour toute boule $B_r \subset G$ de rayon r. On étend immédiatement cette définition au cas où V est la variété X et U un ouvert de X [*voir* [4]].

3. Soit X un espace localement compact; $H_p(X)$ désigne le $p^{\text{ième}}$ groupe d'homologie de X, à coefficients entiers et à supports fermés, tel qu'il est défini dans [2]. Soit U un sous-espace ouvert de X et $F = X - U$. Alors on a une suite exacte [[2], 3.8] :

$$\ldots \to H_p(F) \overset{i_{FX}}{\to} H_p(X) \overset{j_{XU}}{\to} H_p(U) \to H_{p-1}(F) \to \ldots$$

Si X est une variété, $H_p(X)$ s'identifie au $p^{\text{ième}}$ groupe d'homologie singulière, à supports fermés, de X. On observe que, dans les conditions du n° 1, $\dim M = p$ implique $H_p(M) = 0$ pour tout $q > p$.

4. Théorème 1 (Stokes). — *Soit* X *une variété analytique réelle paracompacte de dimension* n *et soit* M *un sous-ensemble semi-analytique fermé de dimension* p *de* X. *Il existe un homomorphisme unique*

$$I[M]: \quad H_p(M^*) \to \check{\mathcal{D}}'^p(X), \qquad c \to I[M, c],$$

tel que :

a. pour chaque $c \in H(M^*)$, $I[M, c]$ *vérifie la condition* C_p *sur* X;

b. si W *est un ouvert de* X, $c \in H_p(M^*)$ *et* $c_W = j^{M^*, M^* \cap W}(c)$, *où*

$$j^{M^*, M^* \cap W}: \quad H_p(M^*) \to H_p(M^* \cap W),$$

alors

$$I[M, c]W = I[M \cap W, c_W];$$

c. pour chaque $c \in H_p(M^*)$, *le support de* $I[M, c]$ *est l'adhérence de la réunion des composantes connexes* M^*_ν *de* M^* *telles que* $j^{M^*, M^*_\nu}(c) \neq 0$; *si* $e_{\nu_0} = j^{M^*, M^*_{\nu_0}}(c)$ *est un générateur de* $H_p(M^*_{\nu_0})$, *alors* $I[M, c]$ *coïncide sur* $M^*_{\nu_0}$ *avec l'intégration sur la variété* $M^*_{\nu_0}$ *orientée selon* $e^*_{\nu_0}$.

En outre, $I[M]$ *est biunivoque.*

Démonstration. — La condition *c* définit sans ambiguïté un courant I_0 sur $X - \partial M$; on prouve, au moyen des décompositions normales de [5], qu'il satisfait la condition C_p sur X. Alors $I[M, c]$ est l'extension simple [4] de I_0 sur X.

Théorème 2. — *Sous les hypothèses du théorème* 1, *soient*

$$M = M^* + \partial M \qquad \text{et} \qquad \partial M = \partial^* M + \partial^2 M$$

les décompositions du n° 1. Soit $\partial^*: H_p(M^*) \to H_{p-1}(\partial^* M)$ *l'homomorphisme ci-contre (les suites horizontale et verticale sont exactes)*

$$\begin{array}{ccccccc} & & & & 0 & & \\ & & & & \downarrow & & \\ 0 \to H_p(M) & \xrightarrow{j^{M, M^*}} & H_p(M^*) & \to & H_{p-1}(\partial M) & \to \ldots \\ & & & \searrow^{\partial^*} & \downarrow j^{\partial M, \partial^* M} & & \\ & & & & H_{p-1}(\partial^* M) & & \\ & & & & \downarrow & & \\ & & & & \vdots & & \end{array}$$

Alors le diagramme suivant, où b *désigne l'homomorphisme bord des courants, est commutatif :*

$$\begin{array}{ccc} H_p(M^*) & \xrightarrow{I[M]} & \mathcal{D}'^p(X) \\ \partial^* \downarrow & & \downarrow b \\ H_{p-1}(\partial^* M) & \xrightarrow[I[\partial M]]{} & \mathcal{D}'^{p-1}(X) \end{array}$$

Corollaire. — *Pour que* $I[M, c]$ *soit un courant fermé, il faut et il suffit que* $c \in H_p(M) \subset H_p(M^*)$; *si* $\dim M < p - 1$, *alors* $H_p(\partial^* M) = 0$ *et* $I[M, c]$ *est toujours fermé. En particulier, si* X *est une variété analytique complexe,*

M *un sous-ensemble analytique complexe de* X *de dimension complexe* p *et* $c \in H_{2p}(M)$ *est la classe fondamentale de* M [3], *le courant associé par* P. *Lelong à* M [4] *coïncide avec* I[M, $\bar{c}$] *et il est donc fermé* [[4], théor. 7].

Théorème 3. — *Sous les hypothèses du théorème* 1, *supposons en outre que* X *soit orientée. Soit* $c \in H_p(M)$ *et soit* $\bar{c}$ *l'image de* c *par* $i_{MX} : H_p(M) \to H_p(X)$. *Alors la classe de cohomologie de* X *représentée par* I[M, c] *est la classe duale de la classe* c *réduite en coefficients réels* [[3], 3.4].

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) Pour ces définitions et propriétés, *cf.* S. Lojasiewicz [(5), (6) et (7)].

(2) A. Borel et J. C. Moore, *Mich. math. J.*, 7, 1960, p. 137-159.

(3) A. Borel et A. Haefliger, *Bull. Soc. math. Fr.*, 89, 1961, p. 461-513.

(4) P. Lelong, *Bull. Soc. math. Fr.*, 85, 1957, p. 239-262.

(5) S. Lojasiewicz, *Une propriété topologique des sous-ensembles analytiques réels*, C. N. R. S., Paris, 1962, p. 87-89.

(6) S. Lojasiewicz, *Triangulation of semi-analytic sets*, Université de Pise (à paraître).

(7) S. Lojasiewicz, *División de distribuciones y triangulación de conjuntos semianalíticos*, Facultad de C. Exactas de la Univ. de Buenos-Aires (à paraître).

(*Melian* 1906, 5° *P., Buenos-Aires, Argentine.*)

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur l'ordre de croissance des solutions d'un système linéaire d'équations différentielles à coefficients entiers.* Note (*) de M. **Walter Hengartner**, présentée par M. Jean Leray.

Soit $A(z)$ une matrice $n\times n$, dont les éléments $a_{ik}(z)$ sont des fonctions entières, soit $W'(z)=A(z)W(z)$ le système linéaire d'équations différentielles correspondant sous forme matricielle, et $W(z)$ la matrice-solution dont les éléments $w_{ik}(z)$ sont des fonctions entières et dont les colonnes $w_i(z)$ sont n vecteurs-solution linéairement indépendants.

Si $\lambda(w_{ik})$ est l'ordre de croissance de la fonction entière w_{ik}, $\max\limits_k \lambda(w_{ik})=\lambda(w_i)$ est par définition l'ordre du vecteur-solution w_i.

Théorème 1. — *Si l'ordre de croissance du déterminant* $\Delta(A)$ *de* $A(z)$ *est supérieur à celui de chaque sous-déterminant principal* $\Delta_j(A)$, *l'ordre de croissance de tout vecteur-solution est alors infini.*

Démonstration. — Soit $w=(w_1, \ldots, w_n)$ un vecteur-solution non nul. Notre système d'équations différentielles peut se mettre sous la forme

$$\sum_{k=1}^{n}\left(a_{ik}-\frac{w'_i}{w_i}\delta_{ik}\right)w_k=\sum_{k=1}^{n} b_{ik}w_k=0,$$

où les b_{ik} sont des fonctions méromorphes. La matrice (b_{ik}) est donc singulière dans tout le plan et son déterminant identiquement nul. Il en résulte

$$\Delta(b_{ik})=(-1)^n\prod_i\frac{w'_i}{w_i}+\sum_j\alpha_j\prod_{i\neq j}\frac{w'_i}{w_i}+\sum_{\substack{j,k\\ j\neq k}}\beta_{jk}\prod_{i\neq j,k}\frac{w'_i}{w_i}+\ldots+\Delta(A)=0.$$

La fonction m, dans la théorie de R. Nevanlinna, vérifie alors l'inégalité

$$m(r,\Delta(A))\leq 2^{n-1}\max_j m(r,\Delta_j(A))+\sum_i m\left(r,\frac{w'_i}{w_i}\right).$$

Si l'ordre de w est fini, il en résulte

$$m(r,\Delta(A))\leq 2^{n-1}\max_j m(r,\Delta_j(A))+O(\log r),$$

et donc $\lambda(\Delta(A))\leq\max\limits_j\lambda(\Delta_j(A))$, ce qui contredit l'hypothèse.

Théorème 2. — *S'il existe un sous-déterminant principal de* $A(z)$, *dont l'ordre de croissance est supérieur à celui des autres sous-déterminants principaux,* $\Delta(A)$ *y compris, alors il n'existe aucun vecteur-solution à composantes entières d'ordre fini n'ayant qu'un nombre fini de zéros.*

Démonstration. — Admettons le contraire, c'est-à-dire que w soit une solution d'ordre fini à un nombre fini de zéros. Alors $T(r, w_i'/w_i) = O(\log r)$ et $T(r, [w_i'/w_i]^{-1}) = O(\log r)$, où T désigne la fonction caractéristique; il en résulte

$$T(r, \Delta_p(A)) \leqq K \operatorname{Max}\left[\max_{j\neq p} T(r, \Delta_j(A)), T(r, \Delta(A))\right] + O(\log r)$$

et donc $\lambda(\Delta_p(A)) \leqq \operatorname{Max}\left[\max_{j\neq p} \lambda(\Delta_j(A)), \lambda(\Delta(A))\right]$ pour tout sous-déterminant principal $\Delta_p(A)$, ce qui contredit l'hypothèse.

Application. — Si l'ordre de croissance de l'un des coefficients d'une équation différentielle linéaire est supérieur à celui de tous les autres, alors toute intégrale particulière d'ordre fini a une infinité de zéros.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(*École Polytechnique Fédérale*, 8006, *Zürich*.)

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur la construction de solutions presque périodiques de problèmes de perturbation singulière.* Note (*) de Mme **Simonne Cerneau**, présentée par M. Henri Villat.

On se propose d'établir l'existence et l'unicité d'une solution presque périodique du système d'équations différentielles $\in dX/dt = f(X, t, \varepsilon)$ qui, lorsque ε tend vers o, admette pour limite une solution presque périodique supposée connue du système réduit $o = f(x, t, o)$.

Cette solution est construite comme une série convergente en utilisant un procédé formel original dû à Volk, repris par Wasow [1] et Rang [2] dans le cas périodique; ce résultat est en accord avec le théorème d'existence de Hale et Seifert [3].

Soit le système

$$\in \frac{dX}{dt} = f(X, t, \varepsilon), \tag{1}$$

où X désigne l'élément d'un espace vectoriel complexe à n dimensions; $\in$ est la matrice diagonale, d'ordre n et d'élément ε, petit paramètre réel, non négatif; $f(X, t, \varepsilon)$ est une fonction vectorielle dont les n composantes sont $f^i(X, t, \varepsilon) = F^i(X, z, \varepsilon)|_{z=h(t)}$, les fonctions $F^i(X, z, \varepsilon)$ étant analytiques par rapport aux composantes de X et z et par rapport à ε dans (D) $\{|\varepsilon| \leq \varepsilon_0$, $X \in$ voisinage compact de la solution $\varphi(t)$, $z \in$ compact de l'espace vectoriel de définition de $z\}$; $h(t)$ est une fonction presque périodique de la variable réelle t, donc $f(X, t, \varepsilon)$ est une fonction presque périodique de t; de plus on suppose que dh/dt existe et est uniformément continue pour tout $t \in I$, $I = (-\infty, +\infty)$.

On suppose que le système réduit

$$o = f(x, t, o) \tag{2}$$

possède une solution presque périodique $x = \varphi(t)$ admettant des dérivées première et seconde $d\varphi/dt$ et $d^2\varphi/dt^2$ uniformément continues dans I.

Le changement de variable $X(t, \varepsilon) = \varphi(t) + Y(t, \varepsilon)$ réduit le problème à la recherche d'une solution presque périodique du système

$$\in \frac{dY}{dt} = B(t)\, Y + \varepsilon A(t) + H(Y, t, \varepsilon) \tag{3}$$

telle que $\lim_{\varepsilon \to 0} Y(t, \varepsilon) = o$, uniformément par rapport à t; où $B(t)$ désigne la matrice

$$\left(\frac{\partial f^i(X, t, \varepsilon)}{\partial X j} \Bigg|_{\substack{X=\varphi(t) \\ \varepsilon=0}} \right),$$

notée $[\partial f^i(\varphi, t, o)/\partial X j]$;

$A(t)$ est le vecteur de composantes

$$\left(\frac{\partial f^i(\varphi, t, 0)}{\partial \varepsilon} - \frac{d\varphi^i}{dt}\right);$$

et $H(Y, t, \varepsilon)$ un vecteur dont les composantes sont n séries uniformément convergentes des composantes de Y et de ε sans terme constant ni linéaire.

Sous nos hypothèses, $B(t)$, $A(t)$ et $H(Y, t, \varepsilon)$ sont des fonctions presque périodiques de t.

On cherche Y sous la forme d'une série du type $Y = \sum_{s=1}^{\infty} \varepsilon^s Y_s(t, \varepsilon)$; suivant le procédé de Volk on substitue formellement cette série à la place de Y dans le système (3) et l'on identifie les coefficients de ε^s dans les deux membres sans tenir compte de la matrice $\in$. On obtient les systèmes

$$(4) \qquad \begin{cases} \in \dfrac{dY_s}{dt} = B(t)\, Y_s + H_s(Y_1, \ldots, Y_{s-1}, t), \\ H_1(t) = A(t) \qquad (s = 1, 2, \ldots), \end{cases}$$

linéaires, non homogènes, à coefficients presque périodiques par rapport à t; le procédé progresse car, pour chaque s, $H_s(Y_1, \ldots, Y_{s-1}, t)$ est une fonction presque périodique $H_s(t, \varepsilon)$ connue si, ce qu'on supposera, on a déjà obtenu les fonctions $Y_1(t, \varepsilon), \ldots, Y_{s-1}(t, \varepsilon)$ presque périodiques en t.

On est donc ramené au problème de départ dans ce cas particulier linéaire, soit en laissant momentanément tomber l'indice s, on cherche $Y(t, \varepsilon)$, solution presque périodique de $\in (dy/dt) = B(t)\, Y + H(t, \varepsilon)$ telle que $\lim_{\varepsilon \to 0} Y(t, \varepsilon) = y(t)$, solution de $0 = B(t)\, y + H(t, 0)$, donc $y(t) = -B^{-1}(t)\, H(t, 0)$. Les fonctions $y(t)$ et dy/dt sont presque périodiques si l'on suppose $|\det B(t)| \geq b > 0$ (H_1).

On pose de nouveau $W(t, \varepsilon) = Y(t, \varepsilon) - y(t)$, solution du système

$$(5) \qquad \in \frac{dW}{dt} = B(t)\, W + Q(t, \varepsilon), \qquad \text{avec} \quad Q(t, \varepsilon) = H(t, \varepsilon) - H(t, 0) - \varepsilon \frac{dy}{dt}.$$

et $\lim_{\varepsilon \to 0} Q(t, \varepsilon) = 0$ uniformément par rapport à t. On montre que, si les parties réelles des racines caractéristiques de la matrice $B(t)$ sont $\leq -2\mu$ (H_2), où μ est un nombre positif donné, il existe un nombre $\varepsilon_0 > 0$ ne dépendant que de $B(t)$ tel que

$$W(t, \varepsilon) = \in^{-1} \int_{-\infty}^{t} Z(t, \tau, \varepsilon)\, Q(\tau, \varepsilon)\, d\tau,$$

(où $Z(t, \tau, \varepsilon)$ est la solution du système homogène telle que $Z(\tau, \tau, \varepsilon) = E$), est pour $0 < \varepsilon < \varepsilon_0$ la seule solution presque périodique du système (5) qui en outre vérifie $\lim_{\varepsilon \to 0} W(t, \varepsilon) = 0$ uniformément par rapport à t.

Donc, à tous les rangs, il existe une solution presque périodique unique

$$Y_s(t, \varepsilon) = -B^{-1}(t)\, H_s(t, 0) + W_s(t, \varepsilon)$$

qui satisfait de plus

$$\| Y_s(t, \varepsilon) \| \leq C \sup_{\varepsilon \leq \varepsilon_0} \left[\sup_{t \in I} \| H_s(t, \varepsilon) \| \right],$$

où C est une constante indépendante de t, de ε et de s; ne dépendant que de la matrice $B(t)$.

Pour établir la convergence de la série formelle $\sum_{s=1}^{\infty} \varepsilon^s Y_s(t, \varepsilon)$ nous construisons une série majorante (convergente, car solution analytique d'un système d'équations implicites). La fonction scalaire

$$\hat{H}(Y, \varepsilon) = M \left[\left\{ 1 - \rho^{-1} \left(\sum_{j=1}^{n} Y_j + \varepsilon \right) \right\}^{-1} - 1 - \rho^{-1} \left(\sum_{j=1}^{n} Y_j + \varepsilon \right) \right]$$

est une majorante de la série qui représente $H(Y, t, \varepsilon)$; M est une borne supérieure de $H(Y, t, \varepsilon)$ dans $|\varepsilon| \leq \varepsilon_0$, $\|Y\| \leq \eta$ et $\rho = \inf(\eta, \varepsilon_0)$. Le système

$$C\hat{H}(\xi, \varepsilon) + \varepsilon a_1^j - \xi^j = 0 \qquad (j = 1, 2, \ldots, n)$$

dont les inconnues sont les composantes ξ^j de ξ constitue le problème majorant cherché. Si l'on cherche ξ sous la forme $\sum_{s=1}^{\infty} a_s \varepsilon^s$, avec toutes ses composantes égales, on obtient

$$a_s^j = C\theta_s(a_1, \ldots, a_{s-1}) \begin{cases} j = 1, 2, \ldots, n, \\ s > 1, \end{cases}$$

où θ_s est obtenu en substituant $\sum_{s=1}^{\infty} a_s \varepsilon^s$ à la place de Y dans $\hat{H}(Y, \varepsilon)$ tout comme on a obtenu les $H_s(Y_1, \ldots, Y_{s-1}, t)$ à partir de $H(Y, t, \varepsilon)$.

On montre aisément que $\forall s > 1 : \| Y_s(t, \varepsilon) \| \leq \| a_s \|$; enfin on établit la convergence de la série $\sum_{s=1}^{\infty} a_s \varepsilon^s$ en appliquant le théorème des fonctions implicites à l'équation

$$nC\hat{H}(v, \varepsilon) + n\varepsilon a_1 - v = 0, \qquad \text{où} \quad v = \sum_{j=1}^{n} \xi^j$$

qui, compte tenu des égalités $\xi^1 = \ldots = \xi^j$, est équivalente au système précédent.

La série $\sum_{s=1}^{\infty} \varepsilon^s Y_s(t, \varepsilon)$, uniformément convergente et de terme général presque périodique, définit donc une fonction presque périodique $Y(t, \varepsilon)$ dont il est facile de montrer qu'elle est solution du système (3).

Nous avons donc établi le résultat suivant :

THÉORÈME. — *Si en plus des hypothèses d'analyticité, de continuité uniforme et de presque périodicité, on suppose les hypothèses* (H_1) *et* (H_2) *satisfaites alors il existe* ε_0 *tel que si* $0 \leqq \varepsilon < \varepsilon_0$ *le système* (1) *possède une solution presque périodique unique admettant la représentation*

$$X(t, \varepsilon) = \varphi(t) + \sum_{s=1}^{\infty} \varepsilon^s Y_s(t, \varepsilon),$$

où la série converge uniformément; lorsque ε *tend vers zéro cette solution tend uniformément vers* $\varphi(t)$, *solution du système* (2). *De plus chaque* $Y_s(t, \varepsilon)$ *est de la forme*

$$Y_s(t, \varepsilon) = -B^{-1}(t) H_s(t, 0) + W_s(t, \varepsilon),$$

où les $H_s(t, 0)$ *peuvent être atteints successivement et* $\lim_{\varepsilon \to 0} W_s(t, \varepsilon) = 0$.

Remarquons en particulier que la première approximation $\varphi(t) + \varepsilon y_1(t)$ est facilement atteinte puisque $y_1(t) = -B^{-1}(t) A(t)$. Il est important de noter que si les fonctions $f(X, t, \varepsilon)$ et $\varphi(t)$ sont réelles, la solution $X(t, \varepsilon)$ obtenue est réelle.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) W. WASOW, *Ann. math.*, n° 20, 1950.

(2) E. R. RANG, *Periodic solutions of singular perturbation problems* (*A thesis of the University of Minnesota*, 1957).

(3) J. K. HALE et G. SEIFERT, *J. Math. analysis and applic.*, 3, 1961.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre Curie, Paris* 5e.)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Intégrabilité des* G-*structures définies par une* 1-*forme à valeurs dans le module des champs de vecteurs,* 0-*déformable et nilpotente.* Note (*) de Mme **Josiane Lehmann-Lejeune**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Les conditions déduites de la nullité du tenseur de structure dans une Note précédente (1), sont des conditions suffisantes d'intégrabilité.

Les notations sont les mêmes que précédemment (1).

On a les inclusions suivantes :

$$(1)\quad \begin{cases} \operatorname{Ker} J^{r_1+1} = \operatorname{Im} J^0 \supset \operatorname{Ker} J^{r_2+1} + \operatorname{Im} J \supset \ldots \supset \operatorname{Ker} J^{r_i+1} + \operatorname{Im} J \supset \ldots \supset \operatorname{Ker} J^2 + \operatorname{Im} J \\ \supset \operatorname{Ker} J + \operatorname{Im} J \supset \operatorname{Im} J \supset \ldots \supset \operatorname{Im} J^r \supset (\operatorname{Ker} J^{r_2+1-r} \cap \operatorname{Im} J^r) + \operatorname{Im} J^{r+1} \supset \ldots \\ \supset (\operatorname{Ker} J^{r_i+1-r} \cap \operatorname{Im} J^r) + \operatorname{Im} J^{r+1} \supset \operatorname{Im} J^{r+1} \supset \ldots \supset \operatorname{Im} J^{r_2+1} \supset \ldots \\ \supset \operatorname{Im} J^{r_2+r'} \supset \ldots \supset \operatorname{Im} J^{r_1}, \\ \text{où} \quad 1 \leqq r' \leqq r_1 - r_2; \qquad r_{i+1} + 1 \leqq r \leqq r_i. \end{cases}$$

On a vu que la nullité du tenseur de structure entraînait que toutes ces distributions ainsi que $\operatorname{Ker} J^s$, $1 \leqq s \leqq r_1$, étaient stables pour le crochet et que le tenseur T de Nijenhuis était nul, soit

$$(2)\qquad T(X, Y) = [JX, JY] - J[X, JY] - J[JX, Y] + J^2[X, Y] = 0.$$

1. D'après le théorème de Frobénius, appliqué plusieurs fois aux distributions de (1), il existe un système de coordonnées $u_1, \ldots, u_n$ tel que : $\forall X \in \operatorname{Ker} J^{r_i+1} + \operatorname{Im} J$, $2 \leqq i \leqq l$, $u_1, \ldots, u_{p_1+\ldots+p_{i-1}}$ sont solutions de $Xu = 0$ et toute solution de $Xu = 0$ s'écrit $H(u_1, \ldots, u_{p_1+\ldots+p_{i-1}})$;

$\forall Y \in \operatorname{Im} J^r$ [resp. $\forall Z \in (\operatorname{Ker} J^{r_j+1-r} \cap \operatorname{Im} J^r) + \operatorname{Im} J^{r+1}$, $2 \leqq j \leqq i$), $r_{i+1} + 1 \leqq r \leqq r_i$,

$$u_1, \ldots, u_{r\sum_{m=1}^{i} p_m+\ldots+p_l} \left(\text{resp. } u_1, \ldots, u_{r\sum_{m=1}^{i} p_m+\ldots+p_l+p_1+\ldots+p_{j-1}}\right)$$

sont solutions de $Yu = 0$ (resp. $Zu = 0$) et toute solution de $Yu = 0$ (resp. $Zu = 0$) s'écrit

$$H\left(u_1, \ldots, u_{r\sum_{m=1}^{i} p_m+\ldots+p_l}\right) \left[\text{resp. } H\left(u_1, \ldots, u_{r\sum_{m=1}^{i} p_m+\ldots+p_l+p_1+\ldots+p_{j-1}}\right)\right].$$

Les vecteurs

$$\frac{\partial}{\partial u_{p_1+\ldots+p_{i-1}+k}}, \quad \frac{\partial}{\partial u_{r\sum_{m=1}^{i} p_m+\ldots+p_l+k}}, \quad \frac{\partial}{\partial u_{r\sum_{m=1}^{i} p_m+\ldots+p_l+\ldots+p_{j-1}+k}} \qquad (k \geqq 1)$$

forment une base, respectivement, de $\operatorname{Ker} J^{r_i+1} + \operatorname{Im} J$, $\operatorname{Im} J^r$ et $(\operatorname{Ker} J^{r_j+1-r} \cap \operatorname{Im} J^r) + \operatorname{Im} J^{r+1}$.

On va démontrer l'intégrabilité par récurrence sur r_1.

On suppose que le système de coordonnées $u_1, \ldots, u_n$ satisfait à

$$(3)\quad \left\{\begin{array}{l} J\dfrac{\partial}{\partial u_{r_i \sum_{m=1}^{i} p_m + \ldots + p_l + p_1 + \ldots + p_{i-1} + k}} = 0 \qquad (1 \leqq i \leqq l-1;\ 1 \leqq k \leqq p_i), \\ J\dfrac{\partial}{\partial u_{r \sum_{m=1}^{i} p_m + (r_{i+1}+1) p_{i+1} + \ldots + p_l + p_1 + \ldots + p_{j-1} + k}} = \dfrac{\partial}{\partial u_{(r+1) \sum_{m=1}^{i} p_m + \ldots + p_l + p_1 + \ldots + p_{j-1} + k}} \\ \qquad (1 \leqq k \leqq p_j;\ r_{i+1} < r \leqq r_i \text{ si } j < i;\ r_{i-1} < r < r_i \text{ si } j = i). \end{array}\right.$$

L'hypothèse de récurrence est trivialement vérifiée pour $r_1 = 1$ (alors $l = 2$; $p_1 = p_{l-1} > 0$; $p_l \geqq 0$).

$$J\frac{\partial}{\partial u_{p_1 + \ldots + p_{i-1} + t}} \in \operatorname{Ker} J^{r_i} + \operatorname{Im} J^2 \qquad (1 \leqq t \leqq p_i,\ 1 \leqq i \leqq l);$$

on peut donc poser :

$$J\frac{\partial}{\partial u_{p_1 + \ldots + p_{i-1} + t}} = b_{p_1 + \ldots + p_{i-1} + t}^{\sum_{m=1,\ldots,l} p_m + p_1 + \ldots + p_{i-1} + s} \frac{\partial}{\partial u_{\sum_{m=1}^{l} p_m + p_1 + \ldots + p_{i-1} + s}}$$

$$(1 \leqq t \leqq p_i,\ 1 \leqq i \leqq l-1,\ s \geqq 1),$$

$$J\frac{\partial}{\partial u_{p_1 + \ldots + p_{l-1} + t}} = -a_{p_1 + \ldots + p_{l-1} + t}^{\sum_{m=1}^{l} p_m + s} \frac{\partial}{\partial u_{2 \sum_{m=1}^{l-1} p_m + p_l + s}} \qquad (1 \leqq t \leqq p_l,\ s \geqq 1).$$

Il existe p_i champs de vecteurs

$$X_{p_1 + \ldots + p_{i-1} + t} = a_{p_1 + \ldots + p_{i-1} + t}^{p_1 + \ldots + p_{i-1} + s} \frac{\partial}{\partial u_{p_1 + \ldots + p_{i-1} + s}} \qquad (1 \leqq t \leqq p_i,\ 1 \leqq i \leqq l-1,\ s \geqq 1)$$

tels que

$$JX_{p_1 + \ldots + p_{i-1} + t} = \frac{\partial}{\partial u_{\sum_{m=1}^{l} p_m + \ldots + p_{i-1} + t}}.$$

Les a et b sont liés par un certain nombre de relations.

Les vecteurs

$$X_i \quad \left(1 \leqq i \leqq \sum_{m=1}^{l-1} p_m\right),$$

$$X_{p_1 + \ldots + p_{l-1} + t} = \frac{\partial}{\partial u_{p_1 + \ldots + p_{l-1} + t}} + a_{p_1 + \ldots + p_{l-1} + t}^{\sum_{m=1}^{l} p_m + s} \frac{\partial}{\partial u_{\sum_{m=1}^{l} p_m + s}} \qquad (1 \leqq t \leqq p_l,\ s \geqq 1),$$

$$\frac{\partial}{\partial u_{\sum_{m=1}^{l} p_m + s}} \qquad (s \geqq 1)$$

déterminent une base adaptée ([1]).

2. De

$$\mathrm{T}(\mathrm{X}_{p_1+\ldots+p_{i-1}+k}, \mathrm{X}_{p_1+\ldots+p_{j-1}+h}) = \mathrm{T}\left(\mathrm{X}_{p_1+\ldots+p_{i-1}+k}, \frac{\partial}{\partial u_{\sum_{m=1}^{l} p_m+s}}\right) = 0$$

$$(1 \leqq i, j \leqq l-1\,;\ s \geqq 1\,;\ 1 \leqq k \leqq p_i\,;\ 1 \leqq h \leqq p_j),$$

on déduit, en particulier, pour $1 \leqq t \leqq p_{l-1}$:

$$\frac{\partial a^{p_1+\ldots+p_{l-2}+t}_{p_1+\ldots+p_{i-1}+k}}{\partial u_{2\sum_{m=1}^{l-1} p_m+p_l+s}} = 0; \qquad \frac{\partial a^{p_1+\ldots+p_{l-2}+t}_{p_1+\ldots+p_{i-1}+k}}{\partial u_{\sum_{m=1}^{l} p_m+p_1+\ldots+p_{j-1}+h}} = \frac{\partial a^{p_1+\ldots+p_{l-2}+t}_{p_1+\ldots+p_{j-1}+h}}{\partial u_{\sum_{m=1}^{l} p_m+p_1+\ldots+p_{i-1}+k}}.$$

Il existe donc des fonctions $\mathrm{G}_{\sum_{m=1}^{l} p_m+p_1+\ldots+p_{l-2}+t}\left(u_1, \ldots, u_{2\sum_{m=1}^{l-1} p_m+p_l}\right)$ telles que

$$\frac{\partial \mathrm{G}_{\sum_{m=1}^{l} p_m+p_1+\ldots+p_{l-2}+t}}{\partial u_{\sum_{m=1}^{l} p_m+p_1+\ldots+p_{i-1}+k}} = a^{p_1+\ldots+p_{l-2}+t}_{p_1+\ldots+p_{i-1}+k}.$$

Considérons le changement de coordonnées :

$$u'_{\sum_{m=1}^{i} p_m+\ldots+p_{l-2}+t} = \mathrm{G}_{\sum_{m=1}^{i} p_m+\ldots+p_{l-2}+t} \quad \text{pour } 1 \leqq t \leqq p_{l-1};$$

$u'_i = u_i$ pour tous les autres indices.

On voit facilement que les coordonnées u'_q ont les mêmes propriétés que les u_q et que, de plus, pour les X_s correspondant aux u'_σ $(1 \leqq s \leqq p_1 + \ldots + p_l)$, on a :

$$a^{p_1+\ldots+p_{l-2}+t}_{p_1+\ldots+p_{l-2}+i} = \delta^t_i\,; \qquad a^{p_1+\ldots+p_{l-2}+t}_{j} = 0 \qquad (1 \leqq t,\ i \leqq p_{l-1},\ 1 \leqq j \leqq p_1 + \ldots + p_{l-2}).$$

3. Supposons maintenant qu'on a montré l'existence d'un système de coordonnées $u_1, \ldots, u_n$, vérifiant (3) et tel que, de plus,

$$(4)\quad \left\{\begin{array}{l} a^{p_1+\ldots+p_h+i}_{p_1+\ldots+p_h+j} = \delta^i_j\,; \quad a^{p_1+\ldots+p_h+p_{h+1}+t}_{p_1+\ldots+p_h+j} = 0 \\ (1 \leqq i, j \leqq p_{h+1},\ q \leqq h \leqq l-2,\ 1 \leqq t \leqq p_{h+2} + \ldots + p_l), \\ a^{p_1+\ldots+p_q+t}_{i} = 0 \qquad (1 \leqq i \leqq p_1 + \ldots + p_q,\ 1 \leqq t \leqq p_{q+1} + \ldots + p_l), \\ a_i^{r\sum_{m=1}^{k} p_m+(r_{k+1}+1)p_{k+1}+\ldots+p_l+p_1+\ldots+p_q+t} = 0 \\ (1 \leqq t \leqq p_{q+1} + \ldots + p_k,\ 1 \leqq i \leqq p_1 + \ldots + p_l,\ 0 \leqq r_{k+1} < r \leqq r_k \leqq r_{q+1}). \end{array}\right.$$

Considérons le changement de coordonnées :

$$u'_{r\sum_{m=1}^{k} p_m+(r_{k+1}+1)p_{k+1}+\ldots+p_l+p_1+\ldots+p_{q-1}+i} = \mathrm{H}_{r\sum_{m=1}^{k} p_m+\ldots+p_{q-1}+i}\left(u_1, \ldots, u_{r\sum_{m=1}^{k} p_m+\ldots+p_{q-1}+p_q}\right)$$

$$(1 \leqq i \leqq p_q,\ 0 \leqq r_{k+1} < r \leqq r_k \leqq r_q,\ k \geqq q)\,;$$

$u'_i = u_i$ pour tous les autres indices.

Pour que les u'_i aient les mêmes propriétés que les u_i et que, de plus, pour les X_s correspondant aux u'_i $(1 \leq s \leq p_1 + \ldots + p_l)$, les a satisfassent aux relations (4), où q est remplacé par $q - 1$, les fonctions H doivent satisfaire à

$$\frac{\partial H_{r \sum_{m=1}^{k} p_m + \ldots + p_l + p_1 + \ldots + p_{q-1} + i}}{\partial u_{r \sum_{m=1}^{k} p_m + \ldots + p_l + j}} = a_j^{p_1 + \ldots + p_{q-1} + i}$$

$$(1 \leq i \leq p_q,\ 1 \leq j \leq p_1 + \ldots + p_q,\ 0 \leq r_{k+1} < r \leq r_k \leq r_q),$$

$$\frac{\partial H_{r \sum p_m + \ldots + p_{q-1} + i}}{\partial u_{p_1 + \ldots + p_{k-1} + j}} + a_{p + \ldots + p_{k-1} + j}^{r' \sum p_m + \ldots + p_l + t} \frac{\partial H_{r \sum p_m + \ldots + p_{q-1} + i}}{\partial u_{r' \sum p_m + \ldots + p_l + t}} = 0$$

$$(1 \leq j \leq p_k,\ q + 1 \leq k \leq l \text{ tel que } 1 \leq r \leq r_q - r_k - 1),$$

$$a_{p_1 + \ldots + p_{h-1} + j}^{p_1 + \ldots + p_{h-1} + t} \frac{\partial H_{r \sum p_m + \ldots + p_{q-1} + i}}{\partial u_{p_1 + p_2 + \ldots + p_{h-1} + t}} = \frac{\partial H_{(r+1) \sum p_m + \ldots + p_{q-1} + i}}{\partial u_{\sum_{m=1}^{l} p_m + \ldots + p_{h-1} + j}}$$

$(1 \leq j \leq p_h,\ 1 \leq h \leq q$ et $q + 1 \leq h \leq l - 1$ tel que $r_q - r_h \leq r < r_q)$,
etc. . . . .

Puisque $1 \leq q \leq l - 2$, on peut déduire de la stabilité de $\operatorname{Ker} J^s$ pour le crochet et de la nullité du tenseur de Nijenhuis T pour la base adaptée X_s, $\partial / \partial u_{p_m + t}$, des relations, faisant intervenir seulement les a_i^j (et aucun b_i^j), qui permettent d'obtenir par quadrature $H_{\sum_{m=1}^{l} p_m + \ldots + p_{q-1} + i}$, puis $H_{(r+1) \sum p_m + \ldots + p_{q-1} + i}$ connaissant $H_{r \sum p_m + \ldots + p_{q-1} + i}$ $(1 \leq i \leq p_q,\ 1 \leq r \leq r_q - 1)$.

D'après ce qu'on a vu précédemment ([1]), on a donc le

THÉORÈME. — *La nullité du tenseur de structure est une condition nécessaire et suffisante d'intégrabilité pour la* G-*structure définie par une* 1-*forme à valeurs dans le module des champs de vecteurs*, 0-*déformable.*

(*) Séance du 23 novembre 1964.

([1]) J. LEHMANN-LEJEUNE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4216.

(79, *rue Brillat-Savarin, Paris*, 13e.)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Surconnexions et singularités des applications.* Note (*) de Mlle **Paulette Libermann**, transmise par M. Louis Antoine.

Cette Note fait suite à deux Notes antérieures (qui seront désignées par I et II) dont elle utilise les notations [1]. Structures d'espace vectoriel dans les espaces de jets à l'aide des surconnexions; applications à l'étude des singularités.

Soient deux variétés différentiables W_m et V_n et une application différentiable $f : W_m \to V_n$. D'après les définitions de C. Ehresmann [2], pour tout $x \in W_m$, le *rang au but* et le *rang à la source* du jet $j^s_x f$ sont les plus petits entiers $p(s)$ et $q(s)$ jouissant de la propriété : il existe au voisinage de x et $f(x)$ des coordonnées locales x^i et y^α (dites *admissibles*) telles que $j^s_x f$ soit représenté par

$$(1)\qquad \begin{cases} y^\alpha = \sum (f^\alpha_i x^i + \ldots + f^\alpha_{i_1 \ldots i_s} x^{i_1} \ldots x^{i_s}) & [\alpha = 1, \ldots, p(s)]; \\ y^\beta = 0 & [\beta = p(s)+1, \ldots, n], \end{cases}$$

où les indices latins varient de 1 à $q(s)$.

Les rangs $p(s)$ et $q(s)$ croissent avec s. Comme $p(s) \leq n$, $q(s) \leq m$, à tout $x \in V_m$ on peut associer les entiers p, q, k, h tels que

$$p(s) = p \text{ si } s \geq k, \qquad p(s) < p \text{ si } s < k; \qquad q(s) = q \text{ si } s \geq h, \qquad q(s) < q \text{ si } s < h;$$

p et q sont les *rangs au but et à la source du jet* $j^\infty_x f$; k et h seront appelés ordres *ordres au but et à la source* de ce jet. En un point *régulier*, c'est-à-dire tel que le rang de f soit Inf (n, m), on a $p = q = \text{Inf}(n, m)$; $k = h = 1$.

Tout point x de W_m appartient à au moins l'une des classes suivantes : 1° les points non *dégénérés au but* (si $p = n$); 2° les points *non dégénérés à la source* (si $q = m$); par exemple, si $V_n = R$, les points critiques non dégénérés au sens usuel; 3° les points *dégénérés au but* ($0 < p < n$); 4° les *points dégénérés à la source* ($0 < q < m$); 5° les points *totalement dégénérés* (si $p = q = 0$, c'est-à-dire si $j^\infty_x f$ est le jet d'une application constante). Un point régulier est non dégénéré à la source si $m \leq n$, non dégénéré au but si $m \geq n$.

D'autre part, on distingue entre points de *type infini, de degré r* et points de *type infini*; les premiers vérifiant la condition : il existe des coordonnées locales telles que $j^\infty_x f$ soit représenté par des polynomes de degré $\leq r$ (r étant le plus petit nombre à jouir de cette propriété). Si le jet $j^r_x f$ est « déterminant » au sens de Thom, alors x est de degré r. Un point régulier est de degré 1, un point totalement dégénéré de degré 0. Tout point singulier de degré 1 est dégénéré à la source et au but.

D'après [3], toute application $f : W_m \to V_n$ se prolonge en une application $\overline{T}_s f : \overline{T}_s(W_m) \to \overline{T}_s(V_n)$, où $\overline{T}_s(W_m)$ est le fibré des vecteurs tangents

semi-holonomes d'ordre s (*cf.* I); la restriction de $\overline{\mathrm{T}}_s f$ aux vecteurs d'origine x est une application linéaire déterminée par le jet $j^s_x f$; on a, en effet,

$$\langle \overline{\mathrm{T}}_s f(\overline{\mathrm{Y}}), \overline{\mathrm{X}} \rangle = \langle \overline{\mathrm{Y}}, \overline{\mathrm{X}}. j^s_x f \rangle \tag{2}$$

pour tout $\overline{\mathrm{Y}} \in (\overline{\mathrm{T}}_s(\mathrm{W}_m))_x$ et tout $\overline{\mathrm{X}} \in (\overline{\mathrm{T}}^{s\star}(\mathrm{V}_n))f(x)$ [espace de s-covitesses semi-holonomes d'origine $f(x)$]. Tout $\overline{\mathrm{Y}} \in (\overline{\mathrm{T}}_s(\mathrm{W}_m))_x$ est représenté à l'aide de coordonnées locales x^i par $(a^i, \ldots, a^{i_1 \ldots i_s})$; son transformé par $\overline{\mathrm{T}}_s f$ a, relativement à des coordonnées locales y^α, des composantes $(b^\alpha, \ldots, b^{\alpha_1 \ldots \alpha_s})$ telles que

$$(3)\quad \left\{\begin{array}{l} b^\alpha = \sum (f^\alpha_i a^i + f^\alpha_{i_1 i_2} a^{i_1 i_2} + \ldots + f^\alpha_{i_1 \ldots i_s} a^{i_1 \ldots i_s}), \\ b^{\alpha_1 \alpha_2} = \sum \left[f^{\alpha_1}_{i_1} f^{\alpha_2}_{i_2} a^{i_1 i_2} + \sum f^{\alpha_1}_{i_1 i_2} f^{\alpha_2}_{i_3} a^{i_1 i_2 i_3} + \ldots + (\quad) a^{i_1 \ldots i_s} \right], \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ b^{\alpha_1 \ldots \alpha_s} = \sum f^{\alpha_1}_{i_1} \ldots f^{\alpha_s}_{i_s} a^{i_1 \ldots i_s}, \\ \qquad \text{où} \quad f^\alpha_{i_1 \ldots i_s} = \left(\dfrac{\partial^s f^\alpha}{\partial x^{i_1} \ldots \partial x^{i_s}} \right)_x. \end{array}\right.$$

Si l'on se donne sur V_n une surconnexion $\overline{\mathrm{S}}_{s-1}$ définie par une projection $\overline{\varphi}_s : \overline{\mathrm{T}}_s(\mathrm{V}_n) \to \mathrm{T}(\mathrm{V}_n)$, on en déduit une application [*cf.* (4)]

$$\overline{\mathrm{S}}_{s-1}(f) = \varphi_s . \overline{\mathrm{T}}_s f : \quad \overline{\mathrm{T}}_s(\mathrm{W}_m) \to \mathrm{T}(\mathrm{V}_n).$$

Des formules (3) appliquées aux vecteurs holonomes, on déduit :

Proposition 1. — *Toute surconnexion d'ordre $s - 1$ sur V_n définit une correspondance biunivoque entre s-jets de W_m dans V_n, de source x, but y, et applications linéaires de $(\mathrm{T}_s(\mathrm{W}_m))_x$ dans $(\mathrm{T}_s(\mathrm{V}_n))_y$, où $y = f(x)$.*

Donc $\overline{\mathrm{S}}_{s-1}$ étant donnée, toute application linéaire : $(\mathrm{T}_s(\mathrm{W}_m))_x \to (\mathrm{T}(\mathrm{V}_n))_y$ détermine une application $(\mathrm{T}_s(\mathrm{W}_m))_x \to (\mathrm{T}_s(\mathrm{V}_n))_y$ et la composition des jets devient une composition d'applications linéaires.

Proposition 2. — *Le rang au but du jet $j^s_x f$ est égal au rang minimal de l'application linéaire $(\overline{\mathrm{S}}_{s-1}(f))_x$ quand $\overline{\mathrm{S}}_{s-1}$ parcourt l'ensemble des surconnexions locales définies au voisinage de $y = f(x)$.*

Si S_{s-1} est la symétrisée de $\overline{\mathrm{S}}_{s-1}$, on a rang $(\mathrm{S}_{s-1}(f))_x \leqq$ rang $(\overline{\mathrm{S}}_{s-1}(f))_x$. Pour toute sur connexion symétrique, il existe des coordonnées locales annulant les symboles de Christoffel en y.

Corollaire 1. — *En tout point x non dégénéré au but, quelle que soit la surconnexion $\overline{\mathrm{S}}_{s-1}$, l'application $(\overline{\mathrm{S}}_{s-1}(f))_x$ est de rang n pour $s \geqq k$* (où k = ordre au but de x).

Corollaire 2. — *Si $n = 1$, si f n'admet pas de points totalement dégénérés et si l'ordre au but des points critiques est majoré par s, alors $\overline{\mathrm{S}}_{s-1}(f)$ est partout de rang* 1. Exemple $f : \mathrm{R}^3 \to \mathrm{R}$ définie par

$$y = (x^1)^2 + (x^2)^2 - (x^3)^2 \qquad \text{et} \qquad s = 2.$$

THÉORÈME 1. — *Soit* $f : W_m \to V_n$ *n'admettant pas de points totalement dégénérés et n'admettant qu'un nombre fini de points dégénérés au but; on peut alors trouver sur* V_n *des surconnexions* $\overline{S}_l$ *d'ordre* l *(où* l *est suffisamment grand) telles que l'application* $(\overline{S}_l(f))_x$ *soit de rang* n *en tout* $x \in W_m$.

Les hypothèses supposent $m \geqq n$. On utilise les lemmes :

LEMME 1. — *En un point* x *non totalement dégénéré, la dimension de l'image par* $\overline{T}_s f$ *de* $(\overline{T}_s(W_m))_x$ *n'est pas bornée supérieurement quand* s *parcourt l'ensemble* N *des entiers.*

LEMME 2. — *Soient* E *un espace vectoriel de dimension finie* λ, E' *un sous-espace vectoriel de dimension* μ, $(F_1, \ldots, F_j)$ *une suite de sous-espaces vectoriels de* E *tels que :* 1° dim $F_1 \geqq \mu$; 2° *la codimension dans* F_i de $F_i \cap \Sigma_i$ *(où* Σ_i *est l'espace vectoriel engendré par* $F_1, \ldots, F_{i-1}$*) est supérieure ou égale à* μ. *Il existe alors des projections :* $E' \to E$ *telles que les restrictions de* φ *à chaque* F_i *soit une surjection.*

LEMME 3. — *Toute surconnexion définie sur un fermé se prolonge à* V_n.

Démonstration du théorème. — Soit P une valeur critique dégénérée au but, c'est-à-dire $f^{-1}(P)$ contient une suite non vide $M_1, \ldots, M_j$ de points dégénérés au but; d'après le lemme 1, on peut trouver une suite $\rho_1, \ldots, \rho_j$ d'entiers tels que si $F_i =$ image de $((T_{\rho_i}(W_m))_{M_i}$ par $T_{\rho_i} f$, si $E = (T_{\rho_P}(V_n))_P$, $E' = (T(V_n))_P$, où $\rho_P = \sup(\rho_1, \ldots, \rho_j))$, on soit dans les conditions du lemme 2. Si l'on pose $l + 1 = \max \rho_P$ quand P parcourt l'ensemble A des valeurs critiques dégénérées au but, on définit sur A une surconnexion $\overline{S}_l$ d'ordre l; d'après le corollaire 1, toute extension à V_n de $\overline{S}_l$ est partout de rang n.

Exemple. — Soit $f : R^3 \to R^2$, définie par

$$(4)\qquad \begin{cases} y^1 = (x^3 + 1) \exp\left[\dfrac{-1}{(x^1)^2 + (x^2)^2 + (x^3 - 1)^2}\right]; \\ y^2 = (x^3 - 1) \exp\left[\dfrac{-1}{(x^1)^2 + (x^2)^2 + (x^3 + 1)^2}\right]. \end{cases}$$

L'image réciproque d'une valeur régulière est un cercle d'axe, la droite : $x^1 = x^2 = 0$; les points singuliers sont les points de cet axe; les points $A(0, 0, 1)$ et $B(0, 0, -1)$ appliqués par f sur l'origine O de R^2 sont dégénérés au but; les autres points singuliers sont non dégénérés au but. Si b^i, b^{ij} sont les composantes d'un vecteur d'ordre 2 dans R^2, les connexions S_1 définies par $b'^1 = b^1 + \Gamma^1_{22} b^{22}$, $b'^2 = b^2 + \Gamma^2_{11} b^{11}$ (où $\Gamma^1_{22}\Gamma^2_{11} \neq 0$ en O) satisfont le théorème.

Soient $\overline{\Sigma}_{s-1}$ et $\overline{S}_{s-1}$ des surconnexions définies par

$$\overline{\psi}_s : \overline{T}_s(W_m) \to T(W_m) \qquad \text{et} \qquad \varphi_s : \overline{T}_s(V_n) \to T(V_n);$$

l'application f sera dite *totalement géodésique* (au sens strict) relativement au couple $(\bar{\Sigma}_{s-1}, \bar{S}_{s-1})$ (ce couple sera dit *adapté* à f) si

$$\bar{S}_{s-1}(f) = \bar{\varphi}_s . \bar{T}_s f = T_1 f . \bar{\psi}_s,$$

ce qui généralise les définitions de II relatives aux sous-variétés; f applique alors géodésiques sur géodésiques. On déduit de la commutativité des diagrammes : *si* $(\bar{\Sigma}_{s-1}, \bar{S}_{s-1})$ *est adapté à* $f : W_m \to V_n$ *et* $(\bar{S}_{s-1}, \bar{\mathcal{C}}_{s-1})$ *est adapté à* $g : V_n \to U_t$, *alors* $(\bar{\Sigma}_{s-1}, \bar{\mathcal{C}}_{s-1})$ *est adapté à* gf; *si* f *est un difféomorphisme*, $(\bar{S}_{s-1}, \bar{\Sigma}_{s-1})$ *est adapté* à f^{-1}; pour $s = 2$, on retrouve un résultat de [5]. Une application $f : W_m \to V_n$ sera dite « *arpentable* » *d'ordre* s s'il existe au moins un couple $(\bar{\Sigma}_s, \bar{S}_s)$ *adapté à* f; si ceci a lieu pour tout s, f sera dite « *arpentable* »; comme dans II, on montre :

Proposition 3. — *S'il existe* s *tel que* f *soit « arpentable » d'ordre* s, *alors* f *est « arpentable » et l'on peut trouver des couples de surconnexions symétriques adaptées.*

On a montré dans II que tout plongement régulier est arpentable. Si $(\bar{\Sigma}_{s-1}, \bar{S}_{s-1})$ est adapté à f, alors en tout $x \in W_m$ l'application linéaire définissant le jet $j_x^s f$ (*cf.* propos. 1) a pour image l'image de $(T(W_m))_x$; comme ceci a lieu pour tout s, on en déduit :

Théorème 2. — *Si* f *est « arpentable », alors tout point singulier de* f *est de type fini, de degré* 0 *ou* 1.

La donnée d'une suite $\bar{C}_s$ de connexions d'ordres 1, ..., s, ... sur W_m (par exemple d'une surconnexion simple) définit en chaque x un isomorphisme de $(\bar{T}_\infty(W_m))_x$ sur l'algèbre tensorielle $\mathcal{C}_x$ de l'espace vectoriel $(T(W_m))_x$, appliquant $(T_\infty(W_m))_x$ sur l'algèbre symétrique $\mathcal{S}_x$. Si l'on se donne en outre une surconnexion : $\bar{T}_\infty(V_n) \to T(V_n)$, d'après la proposition 1, le jet $j_x^\infty f$ est défini par une application linéaire $u : \mathcal{S}_x \to (T(V_n))_y$. Il existe alors un sous-espace vectoriel maximal W'_x de $(T(W_m))_x$, tel que l'idéal $\mathcal{J}_x$ engendré par W'_x dans $\mathcal{S}_x$ appartienne au noyau de u; la codimension de W'_x sera appelée *rang à la source* de $j_x^\infty f$ *relatif* aux connexions sur W_m et à la surconnexion sur V_n; en considérant l'ensemble des connexions d'ordre supérieur et surconnexions définies au voisinage de x et y, on démontre :

Proposition 4. — *Le rang à la source de* $j_x^\infty f$ *est le plus petit des rangs à la source relatifs.*

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6327; 259, 1964, p. 2948.

(2) *Colloque International du C. N. R. S.*, Strasbourg, 1953, p. 107.

(3) *Colloque International du C. N. R. S.*, Grenoble, 1963, p. 145-172.

(4) E. Feldman, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 69, 1963, p. 693-698; 70, 1964, p. 600-607.

(5) Eells-Sampson, *Amer. J. Math.*, 86, 1964, p. 109-160.

(*Faculté des Sciences de Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Conditions de convergence uniforme et de continuité presque sûres de la somme d'une série de Haar-Fourier à coefficients aléatoires et construction de fonctions aléatoires normales à dérivée presque sûrement continue sur un intervalle fermé.* Note (*) de M. **Jean Delporte**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Conditions nécessaires et suffisantes de continuité de la somme d'une série de Haar-Fourier; construction de fonctions aléatoires normales p. s. (1) continûment dérivables sur [o, 1].

Les notations utilisées sont celles de (5) et (6); la suite $\{h_n\}$ de fonctions de Haar est définie par

$$(1.1)\quad \begin{cases} h_0(t) = 1 \quad \text{sur } [0, 1], \\ h_1(t) = 1 \quad \text{sur } \left[0, \frac{1}{2}\right[, \quad -1 \text{ sur } \left]\frac{1}{2}, 1\right], \quad 0 \text{ en } \frac{1}{2}. \end{cases}$$

$$(1.2)\quad \begin{cases} \text{si } n = 2^{q-1} + p, \text{ où } q \geqq 1, \ 0 \leqq p < 2^{q-1}: \\ h_n(t) = 2^{\frac{q-1}{2}} \text{ sur } \left]\frac{p}{2^{q-1}}, \frac{2p+1}{2^q}\right[, \quad -2^{\frac{q-1}{2}} \text{ sur } \left]\frac{2p+1}{2^q}, \frac{p+1}{2^{q-1}}\right[, \\ \quad = 0 \quad \text{si } t < \frac{p}{2^{q-1}} \quad \text{ou} \quad t > \frac{p+1}{2^{q-1}} \end{cases}$$

en outre, si $t = p/2^{q-1}$, $(2p+1)/2^q$ ou $(p+1)/2^{q-1}$, $h_n(t)$ est demi-somme de ses limites à droite et à gauche; toutefois on posera

$$h_{2^{q-1}}(0) = 2^{\frac{q-1}{2}} \quad \text{et} \quad h_{2^{q-1}}(1) = -2^{\frac{q-1}{2}} \quad (q \geqq 1) \quad (^2).$$

Pour t différent de $p/2^{q-1}$, $(2p+1)/2^q$ et $(p+1)/2^{q-1}$, on a

$$\frac{de_n}{dt} = 2^{\frac{q+1}{2}} h_n(t),$$

où $e_n(t)$ est la $n^{\text{ième}}$ fonction de J. Schauder.

On sait que la suite $\{h_n\}$ constitue une base orthonormée de l'espace de Hilbert $L^2[0, 1]$ et même plus généralement une base monotone [(4), p. 67] pour tous les espaces de Banach $L^p[0, 1]$, où $1 \leqq p < \infty$ [voir (7), p. 361 et (11), p. 317-320].

2. Soit $x(t)$ une fonction définie sur l'ensemble dyadique $\mathcal{D}$ de $[0, 1]$; nous allons donner des conditions nécessaires et suffisantes garantissant, d'une part la continuité uniforme de $x(t)$ sur $\mathcal{D}$, d'autre part le fait que l'extension continue à $[0, 1]$ de $x(t)$ est pourvue d'une dérivée continue.

Ce problème fut étudié par G. Faber (6) qui donna des conditions suffisantes; nous utiliserons dans ce qui suit en le complétant le célèbre théorème de Haar [(7), p. 370-371] selon lequel « *toute fonction continue est développable en série uniformément convergente de fonctions h_n* » nous utiliserons également le résultat suivant également dû à Haar : « si la

fonction $x(t)$ intégrable sur $[0, 1]$ est bornée sur un sous-intervalle $[a, b]$, alors sa $n^{\text{ième}}$ somme de Haar $\sigma_n(t)$ est telle que :

$$(2.1) \qquad |\sigma_n(t)| \leq \sup_{t \in [a, b]} |x(t)|, \quad \forall t \in [a, b].$$

3. Les quantités $x(t)$ définies sur $\mathcal{D}$ permettent de construire la suite de lignes polygonales $S_n(t)$ définies par

$$S_n(t) = \sum_{k=0}^{n} \eta_k e_k(t),$$

où les quantités η_k sont telles que $S_n(t) = x(t)$ pour $t = 0, 1, t_1, \ldots, t_n$ [(5), p. 119-121]. On peut également en déduire les sommes de fonctions de Haar

$$\sigma_n(t) = \sum_{k=0}^{n} a_k h_k(t),$$

telles que $a_0 = \eta_0$ et pour $n = 2^{q-1} + p$,

$$a_n = 2^{\frac{q+1}{2}} \eta_n;$$

on a donc pour t différent de $0, 1, t_1, \ldots, t_n$,

$$\frac{dS_n}{dt} = \sigma_n(t).$$

On prouve alors aisément le théorème fondamental suivant :

Théorème 3.1. — *Une fonction $x(t)$ définie sur $\mathcal{D}$ y est uniformément continue et telle que son extension continue à* $[0, 1]$ *soit continûment dérivable sur* $[0, 1]$ *si et seulement si :*

$$(3.1.1) \qquad \lim_{n \text{ et } k \to +\infty} \| \sigma_{n+k} - \sigma_n \| = 0,$$

$$(3.1.2) \qquad \lim_{n \to +\infty} \| \sigma_n(t+0) - \sigma_n(t-0) \| = 0 \quad (3).$$

L'extension continue de $x(t)$ à $[0, 1]$ *est alors réalisée par la somme de la série de Schauder limite uniforme de* $S_n(t)$ *et sa dérivée continue est la somme de la série uniformément convergente de Haar limite de* $\sigma_n(t)$.

4. De l'inégalité (2.1) appliquée à la somme $\sigma_{n+1}(t)$, on déduit immédiatement que $\|\sigma_n\| < \|\sigma_{n+1}\|$; de plus, la condition (3.1.2) garantissant la continuité de la limite uniforme de $\sigma_n(t)$, on voit facilement que cette continuité sera assurée si la condition (3.1.2) est vérifiée pour une sous-suite croissante $\{n_k\}$ d'entiers positifs. Reprenant alors les méthodes de [(5), p. 113-115 et 122-123], on en déduit le théorème suivant.

Théorème 4.1. — *Une fonction $x(t)$ définie sur $\mathcal{D}$ y est uniformément continue et telle que son extension continue à* $[0, 1]$ *soit continûment dérivable si et seulement si les conditions équivalentes* 4.1.A *ou* 4.1.B *sont réalisées.*

Conditions 4.1.A :

$$\lim_{q \text{ et } h \to +\infty} \| \sigma_{2^{q+h}-1} - \sigma_{2^q-1} \| = 0,$$

$$\lim_{q \to +\infty} \| \sigma_{2^q-1}(t+0) - \sigma_{2^q-1}(t-0) \| = 0.$$

Conditions 4.1.B : *Il existe une suite croissante* $\{q_k\}$ *d'entiers positifs telle que*

$$\sum_{k=0}^{+\infty} \| \sigma_{2^{q_{k+1}}-1} - \sigma_{2^{q_k}-1} \| = \sum_{k=0}^{+\infty} C'_{q_k} < +\infty;$$

$$\sum_{k=0}^{+\infty} \| \sigma_{2^{q_k}-1}(t+0) - \sigma_{2^{q_k}-1}(t-0) \| = \sum_{k=0}^{+\infty} D'_{q_k} < +\infty.$$

Les conditions 4.1.B s'expriment aisément à partir des valeurs de $x(t)$ sur $\mathcal{D}$, car

$$C'_{q_k} = \sup_{p,\,l} \left| 2^{q_{k+1}} \left[x\left(\frac{p}{2^{q_k}} + \frac{l+1}{2^{q_{k+1}}} \right) - x\left(\frac{p}{2^{q_k}} + \frac{l}{2^{q_{k+1}}} \right) \right] - 2^{q_k} \left[x\left(\frac{p+1}{2^{q_k}} \right) - x\left(\frac{p}{2^{q_k}} \right) \right] \right|,$$

où $0 \leq p < 2^{q_k}$, $0 \leq l < 2^{q_{k+1}-q_k}$; de même,

$$D'_{q_k} = \sup_{p} 2^{q_k} \left| x\left(\frac{p+1}{2^{q_k}} \right) - 2\, x\left(\frac{p}{2^{q_k}} \right) + x\left(\frac{p-1}{2^{q_k}} \right) \right|,$$

où $0 < p < 2^{q_k}$; C'_{q_k} et D'_{q_k} sont respectivement supremums de $2^{q_{k+1}}$ et $2^{q_k} - 1$ termes.

5. Soit alors $x(t, \omega)$ une fonction aléatoire normale définie sur $[0, 1]$, d'e. m. [1] nulle, de covariance $\Gamma(t, s)$. Nous posons

$$M'_{q_k} = \sup_{q,\,l} E^{\frac{1}{2}} \left| 2^{q_{k+1}} \left[x\left(\frac{p}{2^{q_k}} + \frac{l+1}{2^{q_{k+1}}}, \omega \right) - x\left(\frac{p}{2^{q_k}} + \frac{l}{2^{q_{k+1}}}; \omega \right) \right] - 2^{q_k} \left[x\left(\frac{p+1}{2^{q_k}}, \omega \right) - x\left(\frac{p}{2^{q_k}}, \omega \right) \right] \right|,$$

où $0 \leq p < 2^{p_k}$ et $0 \leq l < 2^{q_{k+1}-q_k}$

$$N'_{q_k} = \sup_{p} 2^{q_k} E^{\frac{1}{2}} \left| x\left(\frac{p+1}{2^{q_k}}; \omega \right) - 2\, x\left(\frac{p}{2^{q_k}}, \omega \right) + x\left(\frac{p-1}{2^{q_k}}, \omega \right) \right|^2,$$

où $0 < p < 2^{q_k}$.

Les variables aléatoires $x(t, \omega)$ étant centrées, on en déduit [(5), p. 154] que

$$E[C'_{q_k}(\omega)] \leq K \sqrt{q_{k+1}}\, M'_{q_k}; \qquad E[D'_{q_k}(\omega)] \leq K \sqrt{q_k}\, N'_{q_k};$$

on déduit alors de 4.1.B et des inégalités précédentes le théorème suivant :

Théorème 5.1. — *Soit* $x(t, \omega)$ *une fonction aléatoire normale, définie sur* $[0, 1]$, *d'e. m. nulle, de covariance* $\Gamma(t, s)$ *telle que*

$$\sum_{k=0}^{+\infty} \sqrt{q_{k+1}}\, M'_{q_k} < +\infty \quad \text{et} \quad \sum_{k=0}^{+\infty} \sqrt{q_k}\, N'_{q_k} < +\infty;$$

alors la version séparable $\tilde{x}(t, \omega)$ de cette fonction normale est p. s. continûment dérivable sur $[0, 1]$.

On en déduit le corollaire suivante :

COROLLAIRE 5.2. — *Si $\Gamma(t, s)$ est telle que*

$$(5.2) \qquad \mathrm{E}\left|\frac{x(t_4, \omega) - x(t_1, \omega)}{t_4 - t_1} - \frac{x(t_3, \omega) - x(t_2, \omega)}{t_3 - t_2}\right|^2 = o(\varphi t_4 - t_1),$$

où $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$ et

$$\varphi(h) = |\log h|^{-1-\varepsilon} \quad \text{ou} \quad |\log h|^{-1}\left|\log|\log h|\right|^{-2-\varepsilon};$$

alors les conditions du théorème précédent sont réalisées.

Nous montrerons ultérieurement que la condition (5.2) équivaut à supposer que $\Gamma_1(t, s) = \partial^2\Gamma/(\partial t\, \partial s)$ existe et vérifie la condition

$$\Gamma_1(t+h, t+h) - 2\Gamma_1(t+h, t) + \Gamma_1(t, t) = o(\varphi(|h|)).$$

Les résultats ainsi obtenus améliorent dans le cas particulier des fonctions aléatoires normales les résultats généraux obtenus par E. Slutsky ([12]) et M. Loève ([10]).

(*) Séance du 11 janvier 1965.

([1]) Les abréviations utilisées ici sont les suivantes : p. s. presque sûrement; e. m. : espérance mathématique.

([2]) Nous avons repris ici la définition classique de Haar pour définir les fonctions $h_n(t)$; une définition légèrement différente est donnée par S. Kaczmarc et H. Steinhaus dans [([8]), p. 44]; malheureusement, si le théorème de Haar reste valable pour t non dyadique, il n'en est pas de même si t est dyadique comme le prouve l'exemple simple de la fonction $x(t) = t^2$ dont la somme de la série de Haar pour $t = 1/2$ vaut $1/6$.

([3]) La norme de x sur $[0, 1]$ est ici la norme de la convergence uniforme.

([4]) M. M. DAY, *Normed Linear Spaces*, Springer Verlag, Berlin, 1962.

([5]) J. DELPORTE, *Ann. Inst. H. Poincaré*, 1, n° 2, 1964, p. 111-215.

([6]) G. FABER, *Math. Ann.*, 66, 1909, p. 81-94 et 372-443.

([7]) A. HAAR, *Math. Ann.*, 66, 1909, p. 331-371.

([8]) S. KACZMARC et H. STEINHAUS, *Theorie der Orthogonal Reihen*, Chelsea Publish Co, New York, 1951.

([9]) J. KAMPÉ DE FÉRIET, *J. Math. pures et appl.*, 39, 1960, p. 97-163.

([10]) M. LOÈVE, *in* P. LÉVY, *Processus stochastiques et mouvement brownien*, Gauthier-Villars, Paris, 1948.

([11]) J. SCHAUDER, *Math. Z.*, 28, 1928, p. 317-320.

([12]) E. SLUTSKY, *Giornale Inst. Ital. Attuari*, 8, 1937, p. 183-199.

(I. S. E. N., 3, rue François-Baes, Lille, Nord.)

THÉORIE DE L'INFORMATION. — *Sur l'interpolation optimale d'une fonction aléatoire échantillonnée.* Note (*) de M. **Georges Bonnet**, transmise par M. Louis Néel.

On donne l'expression de la fonction de pondération qui, associée à l'échantillonnage de cadence constante d'une fonction aléatoire stationnaire, permet de reconstituer cette dernière avec une erreur quadratique minimale. Cette erreur s'annulle lorsque le spectre énergétique de la fonction échantillonnée est à support compact, ce qui autorise une interpolation convergente.

1. *Généralités.* — Soit $X(t)$ une fonction aléatoire (f. a.) de $t \in R$, stationnaire de second ordre; soit $C_x(\tau)$ sa fonction de corrélation (f. de c.) :

$$C_x(\tau) = E\{X(t)X^*(t-\tau)\} \tag{1}$$

(où E est l'opérateur espérance mathématique); soit enfin $\gamma_x(\nu)$ sa distribution spectrale énergétique (d. s. é.), transformée de Fourier de $C_x(\tau)$. On peut associer à la f. a. génératrice $X(t)$ une nouvelle fonction aléatoire $Z(t)$, que nous nommerons « *échantillonnage* » *de* $X(t)$ et définie de la façon suivante : introduisons $R(t)$, fonction certaine de $L^2(-\infty, +\infty)$ ayant pour transformée de Fourier $G(\nu)$ et formons

$$Z(t) = \theta \sum_{h=-\infty}^{+\infty} X(t_0 + h\theta) R(t - t_0 - h\theta), \tag{2}$$

où h est un entier, θ une constante, inverse de la cadence d'échantillonnage, et t_0 une origine aléatoire distribuée suivant la loi uniforme dans un intervalle de mesure θ, indépendamment de la catégorie d'épreuves régissant $X(t)$. L'hypothèse faite sur t_0 permet d'attribuer à $Z(t)$ le caractère stationnaire; la détermination des moments de l'échantillonnage est très facile, elle conduit à

— au premier ordre :

$$E\{Z(t)\} = E\{X(t)\} \int_{-\infty}^{+\infty} R(\lambda)\, d\lambda = E\{X(t)\}\, G(0); \tag{3 a}$$

— au second ordre :

$$C_z(\tau) = E\{Z(t)Z^*(t-\tau)\} = \theta \sum_{m=-\infty}^{+\infty} C_x(m\theta) \int_{+\infty}^{+\infty} R(\lambda) R^*(\lambda - \tau + m\theta)\, d\lambda; \tag{3 b}$$

d'où la d. s. é. de $Z(t)$, obtenue par transformation de Fourier de $C_z(\tau)$:

$$\gamma_z(\nu) = |G(\nu)|^2 \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \gamma_x\left(\nu + \frac{k}{\theta}\right). \tag{4}$$

L'objet de cette Note est de rechercher si, parmi toutes les fonctions $R(t)$ de L^2, il en existe une qui restitue au mieux $X(t)$ en minimisant la

distance moyenne quadratique (m. q.) entre la génératrice $X(t)$ et l'échantillonnage $Z(t)$ tel qu'il est défini par (2) : c'est le problème de l'*interpolation optimale*.

2. *Filtre optimal d'interpolation.* — Il s'agit donc de minimiser

$$\varepsilon^2 = E\{|X(t) - X(t-\tau)|^2\},$$

où τ représente une translation de valeur quelconque, sans importance puisque $X(t)$ est stationnaire. Utilisant (1), (2) et (3) on peut, moyennant quelques manipulations très simples, exprimer cette distance sous la forme

$$\varepsilon^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\theta \sum_{m=-\infty}^{+\infty} C_x(m\theta) R(\lambda) R^*(\lambda + m\theta) - C_x(\tau - \lambda) R(\lambda) - C_x^*(\tau - \lambda) R^*(\lambda) \right] d\lambda + C_x(0).$$

Pour déterminer la fonction $R_0(\lambda)$ qui assure l'extrémum de l'intégrale, il faut considérer comme *indépendantes* des variations $\delta R(\lambda)$ et $\delta R^*(\lambda)$, ce qui conduit au système d'équations d'Euler :

$$\theta \sum_m C_x(m\theta) R_0^*(\lambda + m\theta) - C_x(\tau - \lambda) = 0,$$

$$\theta \sum_m C_x(m\theta) R_0(\lambda - m\theta) - C_x^*(\tau - \lambda) = 0.$$

Les propriétés de symétrie hermitique d'une f. de c., $C(-\tau) = C^*(\tau)$, font alors que les deux premiers membres sont imaginaires conjugués : il n'y a, en fait, qu'une seule condition définissant l'extrémum et que nous récrivons sous la forme équivalente

$$(5) \qquad \theta \sum_{m=-\infty}^{+\infty} C_x(m\theta) R_0(\lambda - m\theta) = C_x(\lambda - \tau).$$

Le calcul de la variation seconde de l'intégrale, sous la contrainte (5), donne

$$\delta^2(\varepsilon^2) = \theta \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_m C_x(m\theta)\, \delta R_0(\lambda)\, \delta R_0^*(\lambda + m\theta)\, d\lambda.$$

Cette quantité est nécessairement $\geqq 0$, étant donné que $C_x(\tau)$ est, en tant que f. de c., définie non négative : l'extrémum obtenu lorsque la fonction de pondération est la solution $R_0(t)$ de l'équation (5) est bien un *minimum*.

3. *Formulation fréquentielle.* — Prenons les transformées de Fourier par rapport à λ des deux membres de (5),

$$\theta \sum_{m=-\infty}^{+\infty} C_x(m\theta)\, e^{-2\pi i\nu m\theta} G_0(\nu) = e^{-2\pi i\nu\tau} \gamma_x(\nu).$$

La formule de sommation de Poisson donne alors

$$\theta \sum_{m=-\infty}^{+\infty} C_x(m\theta)\, e^{-2\pi i \nu m\theta} = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \gamma_x\left(\nu + \frac{k}{\theta}\right),$$

d'où résulte l'image de Fourier de la fonction de pondération optimale

$$\text{(6)} \qquad G_0(\nu, \tau) = \frac{\gamma_x(\nu)}{\sum_{k=-\infty}^{+\infty} \gamma_x\left(\nu + \frac{k}{\theta}\right)}\, e^{-2\pi i \nu\tau}.$$

Si $R_0(t) \overset{\text{TF}}{\rightleftharpoons} G_0(\nu, 0)$ l'expression générale de cette fonction optimale est donc $R_0(t-\tau)$, avec τ quelconque. Comme $\gamma_x(\nu)$ est réelle, paire et non négative, il en résulte que $G_0(\nu, 0)$ est réelle et paire; de plus $|G_0(\nu, \tau)| \leq 1$. En outre, le support de $R_0(t)$ s'étend symétriquement de part et d'autre de l'origine : ainsi, si t est une variable causale, la fonction de pondération $R_0(t)$ *n'est pas physiquement réalisable.* Cependant $R_0(t-\tau)$ peut être réalisable car ce support est borné par $[-\theta, +\theta]$. On déduit de (4) et (6) la d. s. é. de l'échantillonnage optimal :

$$\text{(7)} \qquad \gamma_z(\nu) = \frac{\gamma_x^2(\nu)}{\sum_{k=-\infty}^{+\infty} \gamma_x\left(\nu + \frac{k}{\theta}\right)} = G_0(\nu, 0)\, \gamma_x(\nu).$$

Enfin, l'erreur minimale dans le traitement échantillonnage-interpolation s'exprime par

$$\text{(8)} \qquad \varepsilon^2_{\min} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\gamma_x(\nu) \sum_{k\neq 0} \gamma_x\left(\nu + \frac{k}{\theta}\right)}{\sum_{k=-\infty}^{+\infty} \gamma_x\left(\nu + \frac{k}{\theta}\right)}\, d\nu.$$

Cette erreur est distribuée sur l'axe des fréquences selon l'intégrant de (8), réel et non négatif; il est toujours possible de l'atteindre quel que soit $\gamma_x(\nu)$.

4. *Interpolation convergente.* — En dehors du cas trivial $\gamma_x(\nu) = 0$, $\forall \nu$, (8) nous montre que la distance quadratique est nulle si

$$\gamma_x(\nu) \sum_{\neq 0} \gamma_x\left(\nu + \frac{k}{\theta}\right) = 0$$

ce qui se ramène, $\gamma_x(\nu)$ étant non négatif, à

$$\text{(9)} \qquad \gamma_x(\nu)\, \gamma_x\left(\nu + \frac{k}{\theta}\right) = 0 \qquad (\forall k \text{ entier} \neq 0,\ \forall \nu).$$

Cette condition nécessite l'existence d'un domaine fini I en dehors duquel $\gamma_x(\nu)$ est nul : l'interpolation sans erreur m. q. ne peut jouer que

sur des f. a. dont le spectre énergétique est à *support compact*. Alors l'échantillonnage $Z(t)$ et la génératrice $X(t)$ *convergent en m. q.* Il est aisé, à partir de (9), de déduire les conditions imposées à la cadence $1/\theta$: si I est l'intervalle $[-(N/2), +(N/2)]$, il faut $1/\theta \geqq N$; si I occupe l'intervalle $[\nu_0-(N/2), \nu_0+(N/2)]$ et son symétrique, avec $\nu_0/N=\beta \geqq 1/2$, il faut

$$\frac{1}{\theta} \geqq 2N \frac{\beta+\frac{1}{2}}{\mathrm{Ent}\left[\beta+\frac{1}{2}\right]}.$$

La relation (6) donne alors pour la pondération optimale

$$G_0(\nu, \tau) = e^{-2\pi i \nu \tau} \quad \text{pour} \quad \nu \in I, \qquad = 0 \quad \text{ailleurs.}$$

Ces conditions sont celles déjà énoncées par ailleurs en ce qui concerne les fonctions certaines [(1), (2)] ou les traitements quadratiques de f. a. échantillonnées (3).

Certains des résultats exposés ici s'identifient avec ceux obtenus simultanément et indépendamment par J. Neveu (4). Leur interprétation physique dans le cadre d'un modèle équivalent et l'extension à l'optimalisation d'un traitement linéaire (filtrage) ou quadratique feront l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 11 janvier 1965.
(1) C. E. SHANNON, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 37, 1949, p. 10-21.
(2) A. KOHLENBERG, *J. Appl. Phys.*, 24, 1953, p. 1432.
(3) J.-L. DUFLOS, *Onde électrique*, 443, 1964, p. 3-15.
(4) J. NEVEU, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 49.

(*Centre d'Étude des Phénomènes aléatoires, 46, avenue Félix-Viallet, Grenoble, Isère.*)

PROGRAMMES NON LINÉAIRES. — *Maximisation d'une fonction concave sous des contraintes linéaires.* Note (*) de M. **Jean-Michel Gauthier**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On propose une méthode pour déterminer le maximum d'une fonction concave sous des contraintes linéaires. Quand la fonction est quadratique, on retrouve l'algorithme obtenu par G. B. Dantzig [(1), (2)], ainsi que par K. Maghout (3).

On considère le problème suivant :

Problème 1. — *Trouver* $x \in \mathrm{R}^n$ *maximisant* $f(x)$ *et vérifiant*

$$\mathrm{A}x = a \quad , \quad x \geqq 0,$$

où $f(x)$ est une fonction scalaire de x et A une matrice $m \times n$, de rang m. Soit $\mathrm{N} = \{1, \ldots, n\}$ l'ensemble des indices de colonnes de A.

On suppose qu'il existe un vecteur constant, fini $\xi \in \mathrm{R}^n$ tel que

$$\xi \leqq 0 \quad \text{et} \quad \mathrm{D} = \{ x \mid \mathrm{A}x = a,\ x \geqq \xi \}$$

soit non vide et borné. On suppose, de plus, que D est contenu dans un ensemble convexe ouvert $\mathcal{O}$ tel que $f(x)$ soit de classe C^2 dans $\mathcal{O}$ et tel que, $\mathrm{B}(x)$ étant la matrice symétrique de terme général $\partial^2 f / \partial x_i \partial x_j$, $\mathrm{B}(x)$ soit définie négative dans $\mathcal{O}$ [$f(x)$ est donc strictement concave dans $\mathcal{O}$].

Nous substituons au problème 1 le problème suivant :

Problème 2. — *Trouver* x, $v \in \mathrm{R}^n$ *et* $u \in \mathrm{R}^m$ *tels que*

$$\mathrm{A}x = a, \tag{1}$$

$$\frac{df}{dx} + {}^t\mathrm{A}u + v = 0, \tag{2}$$

$${}^t v x = 0, \tag{3}$$

$$x,\ v \geqq 0, \tag{4}$$

où ${}^t\mathrm{A}$ désigne la transposée de A.

Définition 1. — Un point (x, u, v) est appelé *solution* s'il vérifie (1) et (2); *solution réalisable*, s'il vérifie (1), (2) et (4); *solution optimale*, s'il vérifie (1), (2), (3) et (4).

Posons

$$\mathrm{C} = \{ x \mid \mathrm{A}x = a,\ x \geqq 0 \}.$$

Théorème 1. — *Si* C *n'est pas vide, le problème* 1 *a toujours une solution optimale unique* $\hat{x}$ *et il existe au moins un point* $\hat{u} \in \mathrm{R}^m$ *et un point* $\hat{v} \in \mathrm{R}^n$ *tels que* $(\hat{x}, \hat{u}, \hat{v})$ *soit une solution optimale du problème* 2.

Si $(\hat{x}, \hat{u}, \hat{v})$ *est une solution optimale du problème* 2, $\hat{x}$ *est la solution optimale du problème* 1.

DÉFINITION 2. — Une partie I de N est appelée *base* si

$$\text{dét}\begin{vmatrix} \mathrm{A}^{\mathrm{I}} & 0 & 0 \\ \mathrm{B}^{\mathrm{I}} & {}^t\!\Lambda & \mathrm{E}^{\bar{\mathrm{I}}} \end{vmatrix} \neq 0 \quad \text{pour tout } x \in \mathcal{O},$$

où E est la matrice unité d'ordre n,

$$\bar{\mathrm{I}} = \mathrm{N} - \mathrm{I} \qquad \text{et} \qquad \mathrm{A}^{\mathrm{I}} = \{\mathrm{A}^j \mid j \in \mathrm{I}\};$$

une solution (x, u, v) est appelée *solution principale de base* I s'il existe une base I telle que $v_{\mathrm{I}} = 0$ et $x_j =$ soit ξ_j, soit 0 pour $j \in \bar{\mathrm{I}}$; une solution principale de base I est appelée *solution de base* I si $x_{\bar{\mathrm{I}}} = 0$.

THÉORÈME 2. — *Une partie* I *de* N *est une base si et seulement si le rang de* A^{I} *est égal à* m.

THÉORÈME 3. — *Si* C *n'est pas vide, le problème* 2 *a au moins une solution optimale de base.*

DÉFINITION 3. — Soit

$$\Delta = \left\{ (x, u, v) \mid x \in \mathrm{D} \qquad \text{et} \qquad \frac{df}{dx} + {}^t\!\Lambda u + v = 0 \right\},$$

$$\Omega = \left\{ (x, u, v) \mid x \in \mathcal{O} \qquad \text{et} \qquad \frac{df}{dx} + {}^t\!\Lambda u + v = 0 \right\}.$$

Étant donné une base I posons $\mathcal{F} = \mathrm{R}^{\bar{\mathrm{I}}} \times \mathrm{R}^{\mathrm{I}}$; soit $q = (x_{\bar{\mathrm{I}}}, v_{\mathrm{I}})$ un élément de $\mathcal{F}$; appelons ω la projection de Ω dans $\mathcal{F}$.

THÉORÈME 4. — *L'opérateur de projection de* Ω *dans* $\mathcal{F}$ *définit une bijection de* Ω *sur* ω.

DÉFINITION 4. — On notera Φ la bijection réciproque.

THÉORÈME 5. — *La fonction* Φ *est de classe* C^1 *dans* ω.

THÉORÈME 6. — *L'ensemble* Δ *est connexe par arc.*

THÉORÈME 7. — *Il existe au moins une solution principale de base.*

MÉTHODE. — On suppose connaître une solution principale $(\tilde{x}, \tilde{u}, \tilde{v})^1$ de base I^0 (il est facile d'en déterminer une à partir d'un point extrémal de D). Si $\tilde{x}^1, \tilde{v}^1 \geqq 0$, elle est optimale. Sinon certaines composantes de $\tilde{x}^1$ et/ou $\tilde{v}^1$ sont négatives.

Étape 1. — On cherche d'abord une solution principale où $v \geqq 0$. Si $\tilde{v}^1 \geqq 0$, on passe à l'étape 2. Sinon, soit $s \in \mathrm{I}^0$ tel que $\tilde{v}^1_s < 0$.

Posons $\mathrm{I}^1 = \mathrm{I}^0 + s$; I^1 est une base. Soit Φ^1 la fonction de q^1 définie à partir de I^1 conformément à la définition 4.

Faisons croître v_s à partir de $\tilde{v}^1_s$ en laissant les autres composantes de q^1 constantes et égales à leurs valeurs dans $(\tilde{x}, \tilde{u}, \tilde{v})^1$. Étudions comment la solution varie. Cette étude est faite en résolvant un système d'équations différentielles avec conditions initiales, dont on peut dans certains cas calculer explicitement la solution.

On s'arrête dès qu'apparaît un des cas suivants :

Cas a : $x_r (r \in I^1)$ devient égal soit à ξ_r, soit à o, puis prend des valeurs inférieures ($r \neq s$ nécessairement).

Posons $I^2 = I^1 - r$; I^2 est une base. L'étude est poursuivie en utilisant I^2 à la place de I^1 (v_s reste la variable qu'on fait croître).

Cas b : $v_r (r \in \bar{I}^1)$ s'annule, puis prend des valeurs négatives.

Posons $I^2 = I^1 + r$; I^2 est une base. L'étude est poursuivie en utilisant I^2 à la place de I^1 (v_s reste la variable qu'on fait croître).

Cas c : v_s croît jusqu'à o. La solution obtenue alors est une solution principale de base I^1, où le nombre de variables négatives a diminué d'au moins une unité. L'étude est poursuivie en utilisant I^1 à la place de I^0.

On arrive de cette façon à mettre en évidence une solution principale où $v \geqq 0$.

Étape 2. — On cherche maintenant une solution de base réalisable. Désignons encore par $(\tilde{x}, \tilde{u}, \tilde{v})^1$ la solution principale connue ($\tilde{v}^1 \geqq 0$), de base I^0. Si $\tilde{x}^1 \geqq 0$, elle est optimale. Sinon, soit s tel que $\tilde{x}_s^1 < 0$. Si $s \in I^0$, posons $I^1 = I^0$; si $s \in \bar{I}^0$, posons $I^1 = I^0 + s$; I^1 est une base. Soit Φ^1 la fonction de q^1 définie à partir de I^1.

Faisons croître v_s à partir de $\tilde{v}_s^1$ en laissant les autres composantes de q^1 constantes et égales à leurs valeurs dans $(\tilde{x}, \tilde{u}, \tilde{v})^1$.

On s'arrête dès qu'apparaît un des cas suivants (un de ces cas apparaît nécessairement pour une valeur finie de v_s) :

Cas a ou b décrits plus haut : l'étude est poursuivie de la même façon.

Cas c' : x_s s'annule. La solution obtenue alors est une solution principale de base $I^2 = I^1 - s$, où le nombre de variables négatives a diminué d'au moins une unité. L'étude est poursuivie en utilisant I^2 à la place de I^0.

Cas d : On trouve des conditions prouvant que C est vide.

On a obtenu des conditions suffisantes pour que cet algorithme se termine en un nombre fini d'itérations.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) G. B. Dantzig, *Quadratic Programming : A variant of Wolfe-Markowitz algorithms*, R. R. 2, Operations Research Center, University of California, Berkeley, 1961.

(2) G. B. Dantzig et R. W. Cottle, *Positive (semi-) definite matrices and mathematical programming*, O. R. C. 63-18 (RR), Operations Research Center, University of California, Berkeley, 1963.

(3) K. Maghout, *Thèse*, Paris, série A, n° 3971; n° d'ordre : 4822, 1962.

(Laboratoire d'Automatique théorique, Faculté des Sciences de Caen, Compagnie IBM-France, 153 *bis, rue Saint-Honoré, Paris,* 1er.)

DYNAMIQUE DES CORPS SOLIDES. — *Vibrations transversales libres d'une barre prismatique quasi élastiquement déformable.* Note (*) de M. **Henry Favre**, transmise par M. Maurice Roy.

On étudie d'abord les modes normaux de vibration transversale, puis les vibrations transversales libres quelconques, d'une barre quasi élastiquement déformable, en supposant la matière conforme au modèle de Kelvin. Les principales formules obtenues sont ensuite comparées à celles relatives au cas du modèle de Maxwell.

Soit une barre prismatique, faite d'une matière viscoélastique à comportement linéaire du premier ordre, et admettant un plan de symétrie parallèlement auquel elle vibre transversalement. Si l'on néglige l'influence des déformations engendrées par les efforts tranchants et celle de l'inertie due à la rotation des sections droites, l'ordonnée $\zeta(x, t)$ de la ligne élastique satisfait à l'équation [1] :

$$\rho S \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} + a_1 \rho S \frac{\partial^3 \zeta}{\partial t^3} + b_0 I \frac{\partial^4 \zeta}{\partial x^4} + b_1 I \frac{\partial^5 \zeta}{\partial x^4\, \partial t} = 0, \tag{1}$$

où ρ désigne la masse spécifique, S l'aire de la section et I son moment d'inertie. Les constantes a_1, b_0, b_1 sont celles figurant dans la relation entre la tension normale σ_x et l'allongement spécifique ε_x :

$$\sigma_x + a_1 \frac{\partial \sigma_x}{\partial t} - b_0 \varepsilon_x - b_1 \frac{\partial \varepsilon_x}{\partial t} = 0. \tag{2}$$

Entre ζ et le moment fléchissant $M(x, t)$ existe la relation [2] :

$$M + a_1 \frac{\partial M}{\partial t} + b_0 I \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} + b_1 I \frac{\partial^3 \zeta}{\partial x^2\, \partial t} = 0. \tag{3}$$

Étudions d'abord les *modes normaux de vibration*. Posons dans ce but

$$\zeta = X e^{\gamma t}, \tag{4}$$

γ étant une constante réelle ou imaginaire, et X une fonction de x. En substituant (4) dans (1) on obtient pour X l'équation

$$\rho S \gamma^2 (1 + a_1 \gamma) X + I (b_0 + b_1 \gamma) X^{IV} = 0, \tag{5}$$

dont la solution générale peut se mettre sous la forme

$$\begin{aligned} X = \; & C_a(\cos kx + \operatorname{ch} kx) + C_b(\cos kx - \operatorname{ch} kx) \\ & + C_c(\sin kx + \operatorname{sh} kx) + C_d(\sin kx - \operatorname{sh} kx), \end{aligned} \tag{6}$$

où k, C_a, ..., C_d sont des constantes. D'où, en introduisant (6) dans (5) :

$$\rho S \gamma^2 (1 + a_1 \gamma) + I (b_0 + b_1 \gamma) k^4 = 0. \tag{7}$$

Supposons (2) conforme au *modèle de Kelvin*, c'est-à-dire

$$a_1 = 0, \qquad b_0 = E, \qquad b_1 = \eta. \tag{8}$$

E étant la constante du ressort, η celle de l'amortisseur; (7) devient

$$\rho S \gamma^2 + I \eta k^4 \gamma + EI k^4 = 0. \tag{9}$$

On en déduit pour γ les deux valeurs

$$\gamma = \frac{I\eta k^4}{2\rho S}\left(-1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\rho ES}{I\eta^2 k^4}}\right). \tag{10}$$

D'autre part, en vertu de (3) et (8), puis de (4), on a

$$M = -EI\frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} - I\eta\frac{\partial^3 \zeta}{\partial x^2 \partial t} = -I(E + \eta\gamma) X'' e^{\gamma t}. \tag{11}$$

Si, par exemple, *les extrémités* $x = 0$, $x = l$ *de la barre sont fixées par des articulations*, les conditions $\zeta \equiv 0$, $M \equiv 0$ en ces deux points s'écrivent, en vertu de (4) et (11),

$$(X)_{x=0} = 0, \qquad (X'')_{x=0} = 0, \qquad (X)_{x=l} = 0, \qquad (X'')_{x=l} = 0. \tag{12}$$

En substituant l'expression (6) de X dans (12), on en déduit que

$$C_a = C_b = 0, \qquad C_c = C_d = \frac{C}{2}, \qquad \sin kl = 0; \tag{13}$$

d'où $k = n\pi/l$, n étant un nombre entier positif, et (10) devient

$$\gamma_n = \frac{\pi^4 I\eta n^4}{2\rho S l^4}\left(-1 \pm \sqrt{1 - \frac{4\rho ES l^4}{\pi^4 I\eta^2 n^4}}\right). \tag{14}$$

Admettons, en outre, que la barre soit *quasi élastiquement déformable*, c'est-à-dire que η soit très petit par rapport à E. Lorsque n est inférieur ou égal à un certain nombre entier q, γ_n est imaginaire. Nous pouvons donc poser, dans ce cas,

$$\gamma_n = \beta_n + i\omega_n, \qquad \beta_n = -\frac{\pi^4 I\eta n^4}{2\rho S l^4}, \qquad \omega_n = \pm\frac{\pi^2 n^2}{l^2}\sqrt{\frac{EI}{\rho S}}\left(1 - \frac{\pi^4 I\eta^2 n^4}{4\rho ES l^4}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{15}$$

où ω_n est réel. Si $n > q$, les valeurs (14) de γ_n sont réelles et négatives. En vertu de (4), (6), (13), (14), (15), on a donc les *modes normaux de vibration :*

$$\zeta_n = C_n \sin\frac{n\pi x}{l} e^{\beta_n t}\cos\omega_n t \qquad (n = 1, 2, \ldots, q); \tag{16}$$

$$\zeta_n^{I,II} = C_n^{I,II}\sin\frac{n\pi x}{l} e^{\gamma_n^{I,II} t} \qquad (n = q+1, \ldots, \infty), \tag{17}$$

γ_n^{I}, γ_n^{II} désignant les valeurs données par (14), correspondant respectivement aux signes +, — devant le radical, et C_n, C_n^{I}, C_n^{II} des constantes. On voit que, pour toute valeur de $n \leq q$, il s'agit d'*une onde stationnaire de vibration amortie.* Par contre, à chaque valeur de $n > q$, correspondent *deux ondes stationnaires apériodiques.* Dans le cas exceptionnel où, pour $n = q + 1$, la quantité sous le radical de (14) est nulle, c'est-à-dire où $\gamma_{q+1}^{I} = \gamma_{q+1}^{II} = \gamma_{q+1}$,

on vérifie qu'il existe, à côté de la seule onde ζ_{q+1} définie par (17), une autre onde stationnaire apériodique, dont les ordonnées sont proportionnelles à $te^{\gamma_{q+1}t}$. Toutes ces ondes ont $n+1$ nœuds et n ventres. Elles diminuent d'amplitude avec le temps.

Considérons maintenant une *vibration transversale libre quelconque.* En vertu de (16), (17) et si l'on exclut pour l'instant le cas où $\gamma^{\text{I}}_{q+1}=\gamma^{\text{II}}_{q+1}$, on peut poser

$$(18)\quad \zeta=\sum_{1}^{q}\sin\frac{n\pi x}{l}e^{\beta_n t}(\text{A}_n\cos\omega_n t+\text{B}_n\sin\omega_n t)+\sum_{q+1}^{\infty}\sin\frac{n\pi x}{l}(\text{C}^{\text{I}}_n e^{\gamma^{\text{I}}_n t}+\text{C}^{\text{II}}_n e^{\gamma^{\text{II}}_n t}),$$

les coefficients A_n, B_n, C^{I}_n, C^{II}_n étant constants et ω_n désignant les valeurs *positives* données par la troisième des formules (15).

Supposons le mouvement défini par les conditions initiales

$$(19)\qquad (\zeta)_{t=0}=\varphi(x),\quad \left(\frac{\partial\zeta}{\partial t}\right)_{t=0}=\Phi(x),$$

où $\varphi(x)$, $\Phi(x)$ sont des fonctions connues, s'annulant pour $x=0$, $x=l$ et satisfaisant aux conditions de continuité et d'ordre de grandeur exigées parle problème étudié. Introduisons l'expression (18) de ζ dans (19), ce qui donne

$$\sum_{1}^{q}\text{A}_n\sin\frac{n\pi x}{l}+\sum_{q+1}^{\infty}(\text{C}^{\text{I}}_n+\text{C}^{\text{II}}_n)\sin\frac{n\pi x}{l}=\varphi(x),$$

$$\sum_{1}^{q}(\text{A}_n\beta_n+\text{B}_n\omega_n)\sin\frac{n\pi x}{l}+\sum_{q+1}^{\infty}(\text{C}^{\text{I}}_n\gamma^{\text{I}}_n+\text{C}^{\text{II}}_n\gamma^{\text{II}}_n,\sin\frac{n\pi x}{l}=\Phi(x).$$

En développant $\varphi(x)$ et $\Phi(x)$ en séries trigonométriques, on déduit des deux dernières relations le système :

$$\text{A}_n=\text{G}_n,\qquad \text{A}_n\beta_n+\text{B}_n\omega_n=\text{H}_n\qquad (n=1, 2, \ldots, q);$$

$$\text{C}^{\text{I}}_n+\text{C}^{\text{II}}_n=\text{G}_n,\qquad \text{C}^{\text{I}}_n\gamma^{\text{I}}_n+\text{C}^{\text{II}}_n\gamma^{\text{II}}_n=\text{H}_n,\qquad (n=q+1, \ldots, \infty),$$

où l'on a posé, pour simplifier,

$$(20)\qquad \text{G}_n=\frac{2}{l}\int_0^l\varphi(x)\sin\frac{n\pi x}{l}dx,\qquad \text{H}_n=\frac{2}{l}\int_0^l\Phi(x\sin)\frac{n\pi x}{l}dx.$$

On tire de ces équations les valeurs cherchées des coefficients :

$$(21)\quad \begin{cases} \text{A}_n=\text{G}_n, & \text{B}_n=\dfrac{1}{\omega_n}(\text{H}_n-\beta_n\text{G}_n) \qquad (n=1, 2, \ldots, q); \\ \text{C}^{\text{I}}_n=\dfrac{\gamma^{\text{II}}_n\text{G}_n-\text{H}_n}{\gamma^{\text{II}}_n-\gamma^{\text{I}}_n}, & \text{C}^{\text{II}}_n=\dfrac{\text{H}_n-\gamma^{\text{I}}_n\text{G}_n}{\gamma^{\text{II}}_n-\gamma^{\text{I}}_n} \qquad (n=q+1, \ldots, \infty). \end{cases}$$

Si $\gamma^{\text{I}}_{q+1}=\gamma^{\text{II}}_{q+1}=\gamma_{q+1}$, les coefficients $\text{C}^{\text{I}}_{q+1}$, $\text{C}^{\text{II}}_{q+1}$ sont infiniment grands, mais on peut déterminer, par un passage à la limite, la vraie valeur du

premier terme de la seconde des séries figurant dans (18), qui est

$$\sin\frac{(q+1)\pi x}{l}[G_{q+1}+(H_{q+1}-\gamma_{q+1}G_{q+1})t]e^{\gamma_{q+1}t}.$$

Pour obtenir $M(x,t)$, il suffit de substituer (18) dans (11).

Si la relation (2) est conforme au *modèle de Maxwell* (et non à celui de Kelvin), on a, à la place de (8),

$$(8') \qquad a_1=\frac{\eta}{E}, \qquad b_0=0, \qquad b_1=\eta.$$

Même si les autres conditions sont celles admises précédemment, le calcul basé sur (8′) donne des résultats nettement différents de ceux obtenus plus haut. En particulier, deux des formules (15) et la formule (18) sont à remplacer par les suivantes :

$$(15') \qquad \left\{\begin{array}{l} \beta_n=\beta=-\dfrac{E}{2\eta}, \\ \omega_n=\pm\dfrac{\pi^2 n^2}{l^2}\sqrt{\dfrac{EI}{\rho S}}\left(1-\dfrac{\rho E S l^4}{4\pi^4 I\eta^2 n^4}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (n=1, 2, \ldots, \infty); \end{array}\right.$$

$$(18') \qquad \zeta=e^{\beta t}\sum_1^\infty \sin\frac{n\pi x}{l}(A_n\cos\omega_n t+B_n\sin\omega_n t).$$

Les valeurs (15′) de ω_n sont réelles quel que soit n, car η est ici très grand par rapport à E, puisque la matière, toujours supposée quasi élastiquement déformable, est maintenant conforme au modèle de Maxwell [dans (18′), on introduit les valeurs positives de ω_n]. *Tous les modes normaux sont donc des ondes stationnaires de vibration amorties.* On voit, en outre, que *la constante d'amortissement* β_n *est indépendante de* n.

Les lois régissant les vibrations transversales libres d'une barre dépendent ainsi considérablement du modèle caractérisant les propriétés mécaniques de la matière dont elle est faite.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) H. Favre, *J. Mécanique*, 3, n° 2, 1964. *Voir* (I), p. 257.

(2) H. Favre, *Bull. techn. Suisse romande*, 90, n° 22, 1964. *Voir* (4), p. 387, où l'on pose $\varphi = \partial\zeta/\partial x$.

(*École Polytechnique Fédérale, Zurich.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude du clapotis plan non linéaire au voisinage de la résonance : profondeur relative critique.* Note (*) de M. **Clovis Marcou**, présentée par M. Henri Villat.

La formule (1) de notre Note précédente ([1]) — dont nous reprenons toutes les notations — montre que le terme correctif à la formule d'Airy s'annule pour la valeur de la profondeur relative dite critique : $h/\lambda = 0,1684$. La période T_0 au second ordre inclusivement près, est alors indépendante de la cambrure $\gamma = 2A/\lambda$. Au passage de cette valeur critique, les variations de T_0 en fonction de γ changent de sens. Ces résultats sont donnés en ([2]); ils ont été retrouvés en ([3]).

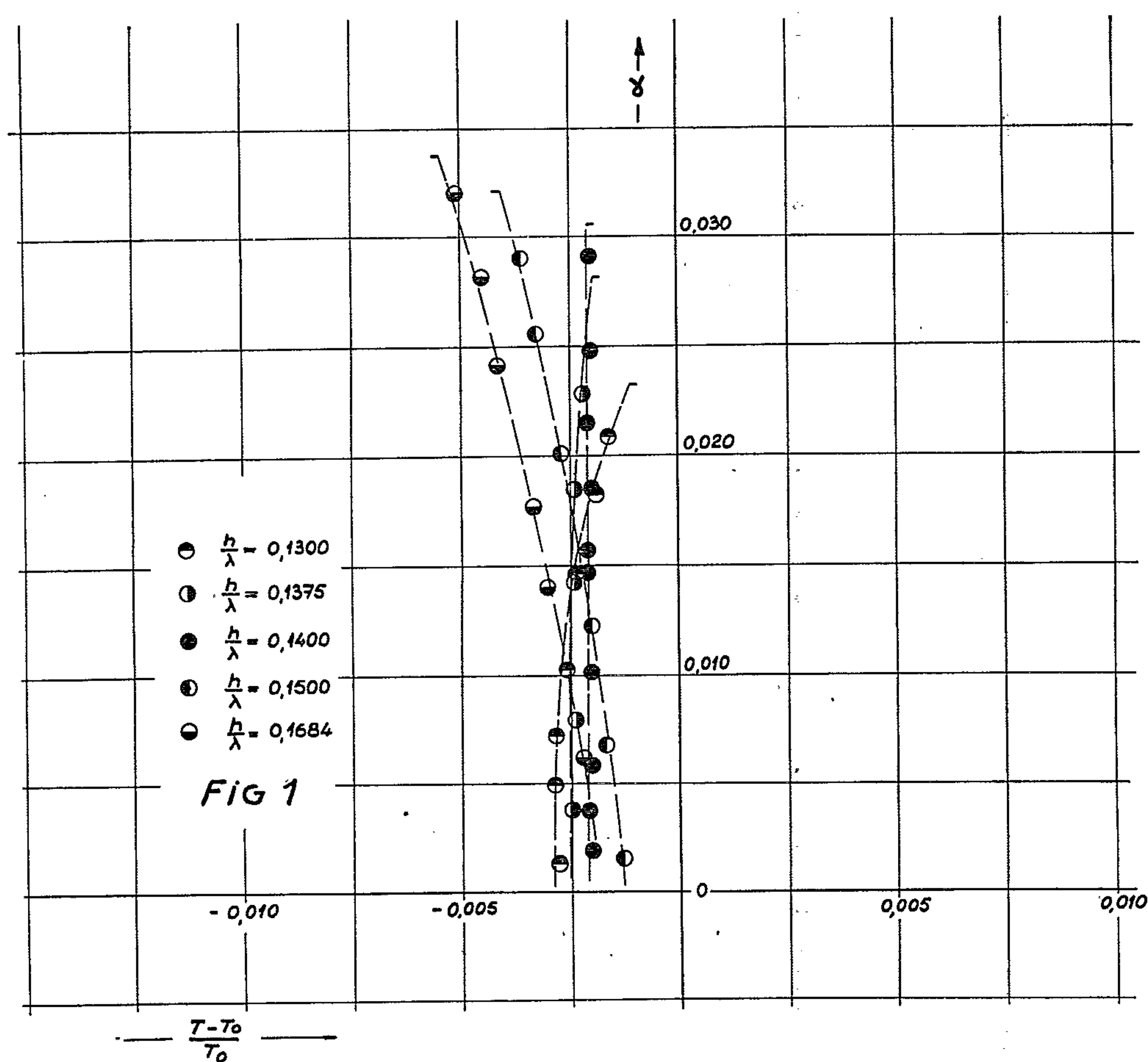
L'étude expérimentale de Fultz [*cf.* ([4])] confirme l'existence de cette profondeur relative privilégiée dont la valeur expérimentale a été trouvée égale à 0,14. Il est à remarquer toutefois que le système d'entraînement du batteur utilisé par Fultz n'était pas régulé et que ses mesures d'amplitudes résultaient d'une simple lecture de dénivellation sur une règle graduée. De plus, le volet générateur était utilisé en semi-rotation, mode de fonctionnement susceptible d'engendrer des harmoniques parasites importants [*cf.* ([5])]. Plus encore que dans notre cas, il nous semblerait nécessaire de procéder à l'analyse harmonique de l'oscillation, étudiée en ([4]) pour en déduire la valeur de l'amplitude du phénomène fondamental qui figure seule dans la formule (1).

Nous avons étudié expérimentalement le clapotis dans le voisinage de la valeur critique de la profondeur relative et dans des conditions qui nous ont permis d'échapper à ces objections. Notre installation sera décrite en détail ailleurs. Voici cependant quelques brèves indications sur les appareils de mesure. La mesure de la période était réalisée à l'aide d'un périodemètre électronique Hewlett Packard, équipé d'une imprimante et commandé par une cellule photoélectrique placée près du volant du générateur à houle; le mouvement de la surface libre en un ventre d'oscillation était étudié grâce à la variation de conductance d'une sonde bifilaire placée dans la section de mesure. Ce dispositif permettait l'enregistrement des variations du niveau en fonction du temps sur une table enregistreuse X — Y du type D. Mac ou Cimagraphe. Les composantes de la vibration étaient déterminées par l'analyse harmonique des enregistrements d'où résultait la valeur de l'amplitude du fondamental.

Nous avons utilisé les amplitudes du fondamental variant de 0,5 à 10 cm déterminées à 0,05 cm près; les périodes variant de 0,49 à 2 s étaient mesurées à 0,0001 près. La profondeur était de $55,0 \pm 0,01$ cm.

Les résultats des essais sont consignés dans les figures 1 et 2 qui ne rendent pas compte de la précision atteinte. La figure 1 donne les points expérimentaux des courbes

$$\frac{T - T_0}{T_0} = f(\gamma).$$

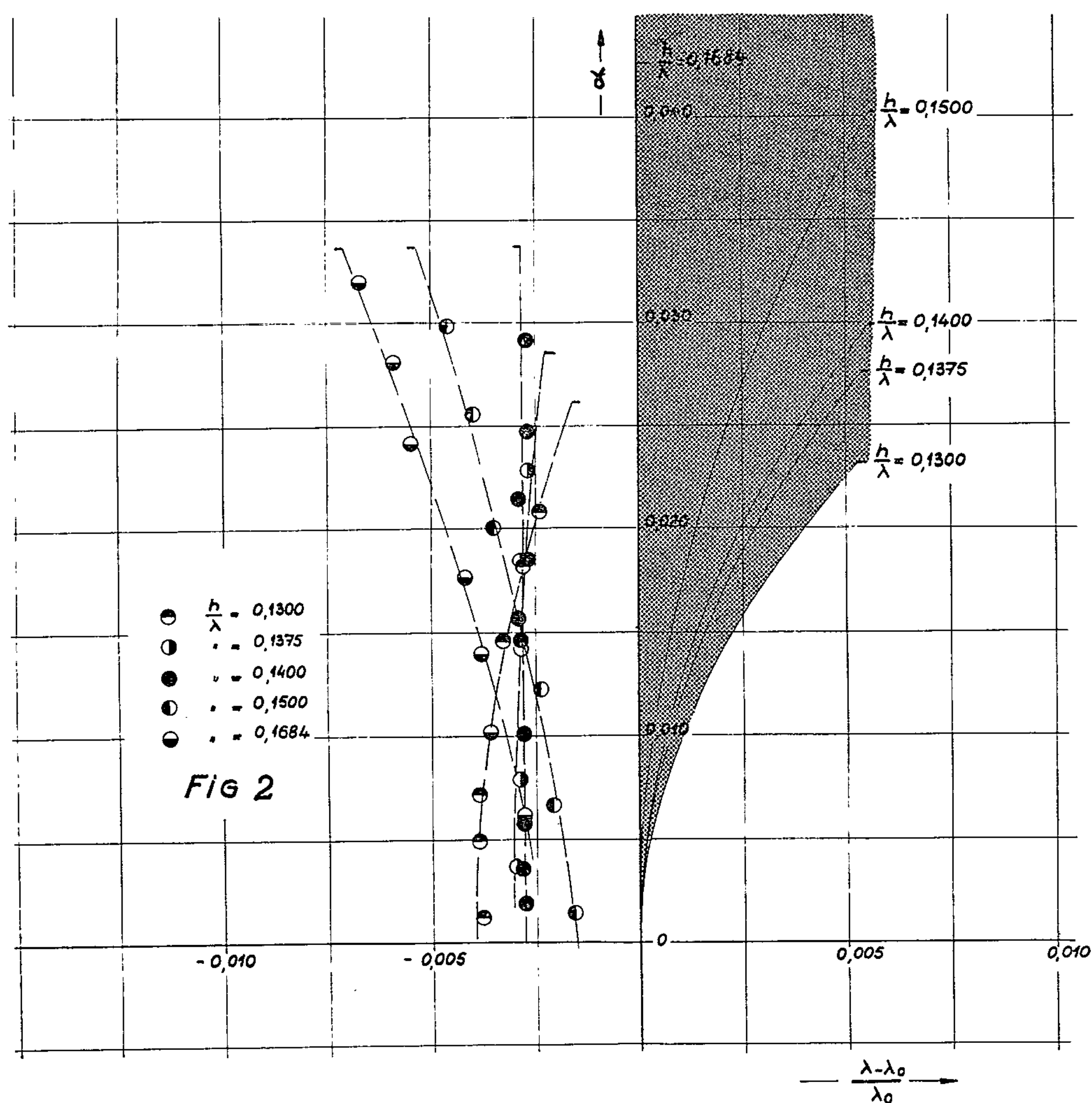


La figure 2 présente ces mêmes résultats sous forme équivalente :

$$\frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} = f(\gamma).$$

Les diagrammes expérimentaux sont paramétrés par la profondeur relative. Les courbes théoriques traduisant (1) de [1] sont portées sur la figure 2. On voit que la valeur critique de h/λ est de 0,1400; le résultat de Fultz est confirmé à cela près que nous donnons deux décimales de plus que cet auteur.

L'écart par rapport à la valeur théorique de ce paramètre demeure inexpliqué. Enfin, nos diagrammes mettent en évidence l'effet d'inversion des variations de T_0 avec la cambrure.



(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) C. Marcou, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 400.

(2) G. Chabert d'Hières, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1803.

(3) I. Tadjbakjsh et J. B. Keller, *J. Fluid Mech.*, 8, 1960, p. 422.

(4) D. Fultz, *J. Fluid Mech.*, 13, Part 2, 1962, p. 193-212.

(5) P. Fontanet, *Théorie de la génération de la houle cylindrique par un batteur plan* (*Thèse de Doctorat*, 3e Cycle, Grenoble, 1959).

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides,*
46, *avenue Félix Viallet, Grenoble, Isère.*)

MAGNÉTOAÉRODYNAMIQUE. — *Sur une classe particulière de mouvements à champ quasi aligné.* Note (*) de M. **Roger Thibault**, transmise par M. Henri Villat.

Dans un mouvement isentropique à champ quasi aligné, la composante de la vitesse du fluide sur le plan de référence considérée comme fonction de la densité peut être extremum sans qu'il y ait changement dans le type des équations qui sont toujours elliptiques. Deux méthodes d'approximation sont étudiées.

1. Les mouvements étudiés ici appartiennent à la famille qui a été définie dans la Note [1]. L'équation de Bernoulli conduit à introduire la quantité

$$\frac{1}{M^{*2}} = \frac{1}{M^2} + \frac{\mathrm{tg}^2\alpha}{A^2 - 1},$$

où M est le nombre de Mach relatif à la projection de la vitesse sur le plan de référence. A le nombre de Alfven et α l'angle du champ magnétique avec le plan de référence. Lorsque $1/M^{*2}$ s'annule, q (vitesse du fluide) est extrémale en fonction de la densité ρ puisque

$$\frac{dp}{d\rho} = -\frac{1}{M^{*2}}\frac{q}{\rho}$$

et il s'agit même d'un maximum, car on a $A^2 < 1$. Le type des équations gouvernant le mouvement au voisinage de cette valeur est toujours elliptique, car pour M^{*2} infiniment grand, on a $(A^2 + M^{*2} - 1)(M^{*2} - 1) > 0$. On désignera dans la suite par $\hat{q}$, $\hat{\rho}$ les valeurs de q et ρ telles que $1/M^{*2} = 0$.

2. En négligeant d'abord dans la relation de Bernoulli les termes du second ordre par rapport à la variation principale de ρ, celle-ci se réduit à $q = \hat{q} =$ Cte. La formation des équations hodographiques est à reprendre dans ce cas, puisque, dans le cas général, on prenait q comme variable indépendante. On repart donc du système

$$(1)\qquad \begin{cases} \mathrm{div}\,\rho\vec{q} = 0, \\ \overrightarrow{\mathrm{rot}}\left[(1 - A^{-2})\,\vec{q}\right] = 0. \end{cases}$$

En remarquant que si $\vec{z}$ est le vecteur unitaire normal au plan de référence, on a

$$\vec{z}\,\mathrm{div}\,\vec{q} = \vec{q} \wedge \overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\theta \qquad \text{et} \qquad \overrightarrow{\mathrm{rot}}(\vec{q}) = (\vec{q}\cdot\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\theta)\vec{z},$$

le système précédent s'écrit

$$(2)\qquad \begin{cases} \left(1 - \frac{\mu\lambda^2\rho}{4\pi}\right)(\vec{q}\cdot\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\theta)\vec{z} + \frac{\mu\lambda^2}{4\pi}(\vec{q} \wedge \overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\rho) = 0, \\ (\vec{q}\cdot\overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\theta)\vec{z} + \rho(\vec{q} \wedge \overrightarrow{\mathrm{grad}}\,\theta) = 0. \end{cases}$$

En désignant par $\partial/\partial s$ et $\partial/\partial n$ les dérivées prises le long d'une ligne de courant et le long d'une trajectoire orthogonale de ces lignes, on obtient

$$(3)\qquad \begin{cases} \dfrac{\mu\lambda^2}{4\pi}\dfrac{\partial\rho}{\partial n}+\left(1-\dfrac{\mu\lambda^2}{4\pi}\rho\right)\dfrac{\partial\theta}{\partial s}=0, \\ \dfrac{\partial\rho}{\partial s}+\rho\dfrac{\partial\theta}{\partial n}=0. \end{cases}$$

On peut encore introduire des fonctions Ψ et Φ définies par

$$\frac{\partial\Psi}{\partial x}=-\rho\sin\theta,\qquad \frac{\partial\Psi}{\partial y}=\rho\cos\theta;$$

$$\frac{\partial\Phi}{\partial x}=\left(1-\frac{\mu\lambda^2\rho}{4\pi}\right)\cos\theta,\qquad \frac{\partial\Phi}{\partial y}=\left(1-\frac{\mu\lambda^2\rho}{4\pi}\right)\sin\theta,$$

et l'élimination de x et y se fait en introduisant la variable complexe $Z=x+iy$, puis en éliminant les différentielles dx et dy entre les expressions de dZ, $d\Psi$ et $d\Phi$. En intervertissant enfin le rôle des fonctions θ, ρ et des variables Ψ, Φ, on aboutit à

$$(4)\qquad \begin{cases} \dfrac{\partial\Phi}{\partial\rho}=\dfrac{1}{\rho^2}\left(\dfrac{\mu\lambda^2\rho}{4\pi}-1\right)\dfrac{\partial\Psi}{\partial\theta}, \\ \dfrac{\partial\Psi}{\partial\rho}=-\dfrac{\mu\lambda^2\rho}{4\pi}\left(\dfrac{\mu\lambda^2\rho}{4\pi}-1\right)^{-2}\dfrac{\partial\Phi}{\partial\theta}. \end{cases}$$

Ces équations définissent les variations des fonctions Ψ et Φ dans le plan des variables θ et ρ, qui remplace ici le plan de l'hodographe. En éliminant Φ entre les équations précédentes, on obtient une équation en Ψ qui remplace l'équation de Tchapliguine :

$$(5)\qquad \frac{\partial^2\Psi}{\partial\theta^2}+\rho^2(1-A^2)\frac{\partial^2\Psi}{\partial\rho^2}+\rho(1+A^2)\frac{\partial\Psi}{\partial\rho}=0.$$

On obtiendrait de même pour Φ,

$$(6)\qquad \frac{\partial^2\Phi}{\partial\theta^2}+\rho^2(1-A^2)\frac{\partial^2\Phi}{\partial\rho^2}+\rho(1-2A^2)\frac{\partial\Phi}{\partial\rho}=0.$$

Si l'on cherche les solutions de l'équation (5) sous la forme

$$\Psi=C\,e^{\pm ik\theta}\,F(\rho),$$

la fonction F satisfait à une équation du second ordre qui se ramène immédiatement à la forme canonique des équations hypergéométriques en posant $F(\rho)=y(x)$ et $x=\mu\lambda^2\rho/4\pi$,

$$(7)\qquad x(1-x)y''-(x+1)y'+k^2y=0.$$

Tenant compte de ce que la condition $x>1$ est ici toujours réalisée, on a donc les deux familles de solutions

$$y_1=x^{-k}F(k,\ k+2;\ 2k+1;\ x^{-1})\qquad\text{et}\qquad y_2=x^{k}F(-k,\ -k+2;\ -2k+1;\ x^{-1}),$$

où F représente maintenant la fonction hypergéométrique classique. Φ est enfin calculé sous la forme

$$\Phi = -\frac{i}{k}(1 - A^2)^2 A^{-2} C\, e^{\pm ik\theta} \frac{\mu\lambda^2}{4\pi} y'(x).$$

3. On obtient une meilleure approximation en tenant compte, dans la relation entre q et ρ, des termes du second ordre, c'est-à-dire en l'écrivant sous la forme

$$q^2 - \hat{q}^2 = -a(\rho - \hat{\rho})^2 = -a x^2. \quad (8)$$

La valeur du coefficient a est

$$a = \frac{1}{\hat{\rho}}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \rho^2}\right)_S + \frac{q^{*2}}{\hat{\rho}^2} \operatorname{tg}^2\alpha \frac{A^{-2}(1 + 2A^{-2})}{(1 - A^{-2})^2}.$$

On peut déduire de (8) les expressions

$$M^{*2} = \frac{\hat{q}^2}{a x (x + \hat{\rho})} - \frac{x}{x + \hat{\rho}},$$

$$A^{-2} = \frac{\mu\lambda^2}{4\pi}(x + \hat{\rho})$$

et former l'équation aux dérivées partielles satisfaite par Ψ, considéré maintenant comme fonction de θ et de x. Cette équation est un peu compliquée sous sa forme brute (elle contient des termes du 7e degré en x), mais si l'on réduit chacun des coefficients à sa partie principale, elle s'écrit

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial \theta^2} + \left[\hat{\rho}(1 + A^2) + a\frac{\hat{\rho}^3}{\hat{q}^2}(A^2 - 1)^2\right]\frac{\partial \Psi}{\partial x} - \hat{\rho}^2(A^2 - 1)\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = 0; \quad (9)$$

et les solutions qui sont de la forme $\Psi = c\, e^{\pm ik\theta} F(x)$ sont obtenues élémentairement puisque l'équation en F est à coefficients constants.

4. Les solutions indiquées au paragraphe 2 sont des solutions exactes des équations du mouvement, pour une « loi de compressibilité » qui est grossièrement approchée. Les solutions du paragraphe 3 sont des solutions approchées, mais pour une loi de compressibilité qui décrit mieux les variations de q^2 en fonction de ρ. En faisant $\rho = \hat{\rho}$ dans (5) et en faisant $a = 0$ dans l'équation (9) on vérifie la concordance des deux méthodes. L'utilisation d'une forme simplifiée pour la relation de Bernoulli est analogue à celle qui avait été faite dans [2].

(*) Séance du 11 janvier 1965.

[1] R. Thibault, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2528.

[2] R. Thibault, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1395.

(*Faculté des Sciences de Rouen.*)

HYDRAULIQUE. — *Amélioration des conditions d'écoulement dans un canal courbe de section rectangulaire à forte pente.* Note de MM. **Fabien Sananes** et **Thémistocle Xanthopoulos**, transmise par M. Léopold Escande.

Réduction des surélévations sur les berges d'un canal courbe de section rectangulaire pour un écoulement supercritique au moyen de seuils obliques.
Détermination de l'efficacité des seuils en fonction du débit.
Mise au point d'une méthode des caractéristiques simplifiée pour la détermination graphique des lignes d'eau sur les berges.

Nous avons défini dans une Note précédente [1] les caractéristiques principales d'un écoulement supercritique en canal à section rectangulaire dans lequel étaient disposés un ou plusieurs seuils de faible hauteur placés obliquement par rapport à l'axe du canal. Afin de réduire les perturbations dues au changement brusque de direction à l'entrée et à la sortie d'un coude on a utilisé expérimentalement les dispositifs précédemment définis.

Sur la figure 1 nous avons tracé les lignes d'eau relevées sur les berges d'un canal à section rectangulaire de largeur b à axe courbe de rayon R,

$$\frac{R}{b} = 10 \quad \text{et} \quad \frac{R}{b} = 15$$

pour des écoulements de même nombre de Froude F, avec et sans seuils obliques.

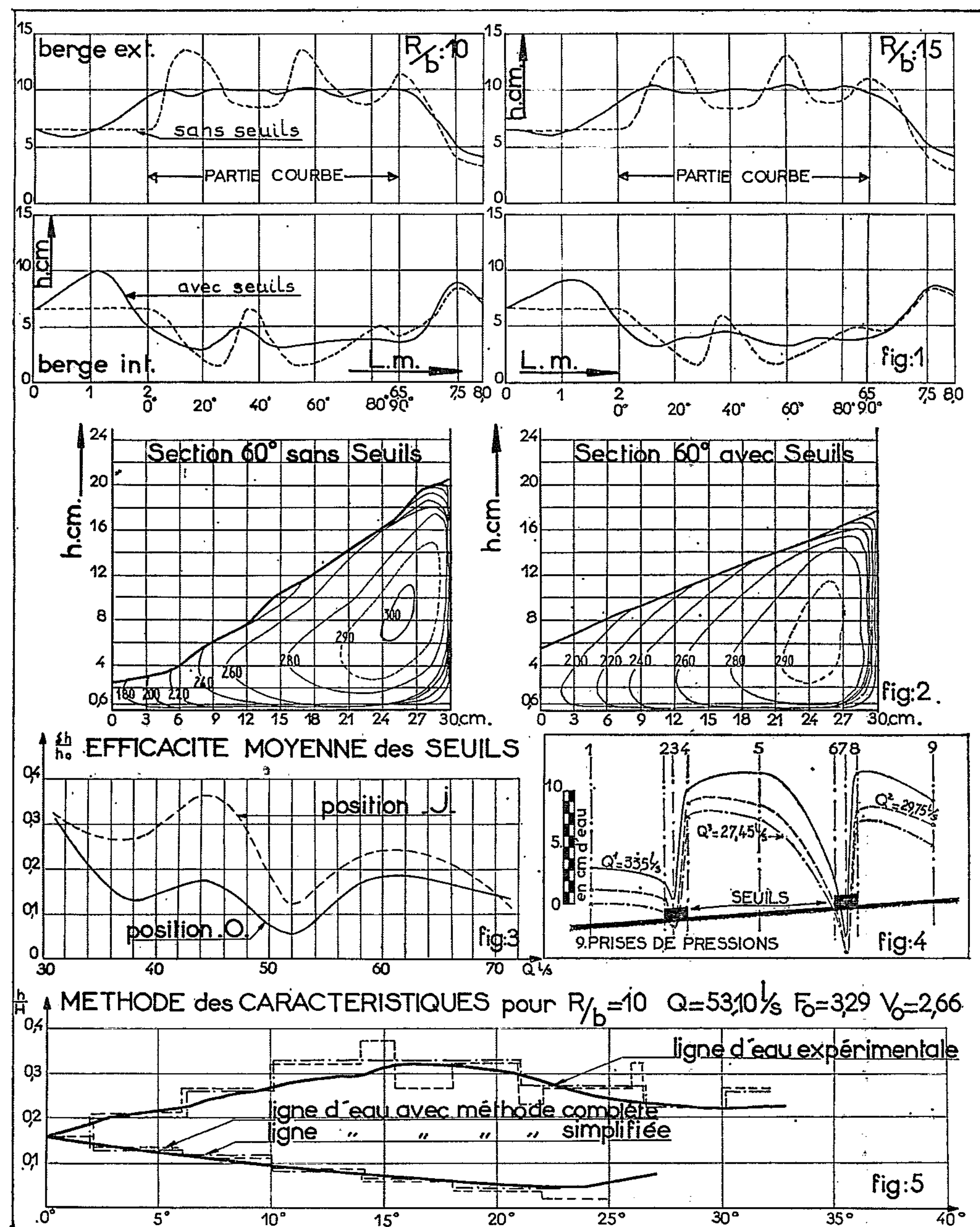
Les résultats obtenus confirment donc pleinement les conclusions de la Note précédente, l'efficacité des seuils disposés en amont de la courbe se fait sentir sur toute la longueur du canal et la ligne d'eau sur la berge extérieure atteint et conserve sa position d'équilibre pratiquement sans aucune perturbation.

Sur la figure 2 nous avons tracé les champs de vitesses comparés dans une section d'un même écoulement avec et sans utilisation des seuils. L'efficacité des seuils se fait sentir dans toute la section transversale du canal, l'écoulement avec seuils est plus régulier, l'écart entre vitesses maximale et minimale est réduit de 25 %.

L'utilisation des seuils de dimensions données correspondant à un débit nominal Q_0, peut être envisagée pour d'autres valeurs du débit. Expérimentalement, nous avons défini l'efficacité de deux dispositifs de seuils J et O en fonction du débit, pour cela nous avons tracé sur la figure 3 les surélévations relatives maximales $\delta h/h_0$ obtenues sur les berges en fonction du débit. On constate que pour des valeurs autres que celles du débit nominal, des ondes secondaires réduisent l'efficacité des seuils mais ces perturbations s'amortissent plus vite aux forts débits et la réduction d'efficacité est moins importante pour les forts débits que pour les faibles

débits : pour des débits supérieurs de 50 % au débit nominal l'efficacité des seuils est encore suffisante.

Sur la figure 4 nous avons porté les relevés des mesures de pression sur les seuils.



Par ailleurs, dans une Note précédente ([2]) l'un de nous avait montré qu'une méthode graphique de fronts d'onde analogue à la théorie de Busemann en fluide compressible supersonique permettait de déterminer toutes les caractéristiques d'un écoulement supercritique dans un canal à section rectangulaire avec coude, non seulement profils transversaux et

longitudinaux de la surface libre mais encore répartition des vitesses dans chaque section.

Cette méthode graphique qui assimile le coude à une succession de changements de direction de l'ordre de 2° met donc en œuvre un nombre croissant d'ondes positives et négatives qui se réfléchissent sur les parois, se rencontrent et la complexité du dessin est telle qu'il est rare de pouvoir déterminer avec une bonne approximation la ligne d'eau après la première surélévation.

Or, dans certaines conditions et en particulier pour de faibles valeurs du rapport R/b la deuxième surélévation peut être plus importante que la première.

Il était donc nécessaire d'envisager une simplification de la méthode qui permette de poursuivre la construction sans modifier le résultat car diminuer le nombre de sections du coude aurait ôté toute signification aux conclusions. Nous avons plutôt basé notre méthode simplifiée sur les observations suivantes :

— Deux ondes de signe contraire qui se rencontrent sous un angle inférieur à 15° entraînent à l'aval des conditions d'écoulement pratiquement identiques à celles obtenues en annulant ces ondes, seules subsistent quelques perturbations secondaires qui s'amortissent très vite.

— La même observation nous permet d'annuler pratiquement toute onde rencontrant la berge à une distance de la naissance d'une onde de signe contraire, comprise à l'intérieur d'un angle au centre d'ouverture $\pm$ 1°.

Cette méthode simplifiée, appliquée à de nombreux cas fournit des résultats se rapprochant davantage du résultat expérimental comme le prouve l'exemple porté sur la figure 5.

Enfin l'utilisation de seuils pour la suppression du déferlement dans des canaux de sections autres que la section rectangulaire doit être envisagée prochainement.

(1) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 995.
(2) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 471.

(*Laboratoire d'Hydraulique de l'Université de Toulouse,*
2, *rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Problème restreint des trois corps. Généralisation de la régularisation de Birkhoff pour le mouvement du mobile dans l'espace à trois dimensions.* Note (*) de MM. **Eduard Stiefel** et **Jörg Waldvogel**, présentée par M. Jean Leray.

Soient μ et $(1 - \mu)$ les deux masses principales et m le mobile du problème restreint. Le système de coordonnées (y_1, y_2, y_3) a son origine au centre de gravité des deux masses et tourne avec une vitesse angulaire constante de telle façon que les deux masses principales aient les coordonnées $(1 - \mu, 0, 0)$ et $(-\mu, 0, 0)$ respectivement. Sous l'hypothèse que la trajectoire de m soit dans le plan (y_1, y_2), G. D. Birkhoff a donné la transformation suivante, qui enlève les singularités des équations différentielles du mouvement :

$$z = \frac{1}{2} - \mu - \frac{1}{4}\left(w + \frac{1}{w}\right),$$

où

$$z = y_1 + i y_2, \qquad w = v_1 + i v_2.$$

La généralisation de cette régularisation pour un mouvement à trois dimensions de m est possible : on modifie la transformation donnée dans [1] en introduisant un espace paramétrique (v_1, v_2, v_3, v_4) à quatre dimensions. Les formules définitives sont

$$y_1 = \frac{1}{2} - \mu - \frac{1}{4}\left(v_1 + \frac{v_1(v_4^2 + 1)}{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2}\right),$$

$$y_2 = \frac{1}{4}\left(v_2 + \frac{v_2(v_4^2 - 1) - 2 v_3 v_4}{v_2^1 + v_2^2 + v_3^2}\right),$$

$$y_3 = \frac{1}{4}\left(v_3 + \frac{v_3(v_4^2 - 1) + 2 v_2 v_4}{v_1^2 + v_2^2 + v_3^2}\right).$$

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) P. Kustaanheimo, *Spinor Regularization of Kepler Motion* (*Ann. Univ. Turkuens.*, A, I, 1964, p. 73; Publ. nº 102, Astronomical Observatory, Helsinki, 1964); P. Kustaanheimo et E. Stiefel, *Perturbation Theory of Kepler Motion based on Spinor Regularization* (à paraître dans le *Journal für die reine und angewandte Mathematik*).

(*Eidg. Techn. Hochschule Math. Inst., Zürich 6, Suisse.*)

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Observations de la « supergranulation » au spectrohéliographe double de Meudon.* Note (*) de Mlle MICHÈLE LÉVY, présentée par M. André Couder.

Nous avons adapté le spectrohéliographe double de l'Observatoire de Meudon à l'observation des vitesses radiales par la technique de Leighton. Les résultats préliminaires montrent que la « supergranulation » est invisible dans les raies fortes formées dans la basse chromosphère.

INTRODUCTION. — Leighton et coll. (1961) (1) ont détecté et mesuré le champ des vitesses dans l'atmosphère solaire, en utilisant une technique spectrohéliographique. Elle consiste en une soustraction photographique de deux images monochromatiques du Soleil, obtenues en isolant deux portions symétriques du profil d'une raie dans chacune de ses ailes. Ce procédé transforme les fluctuations de longueur d'onde par effet Doppler-Fizeau, en fluctuations de densités photographiques. Leighton a ainsi mis en évidence le phénomène de « supergranulation » qui s'observe près du bord du disque, là où les vitesses radiales sont dues aux composantes horizontales des mouvements. La composante horizontale du champ macroscopique dans l'atmosphère solaire serait donc distribuée, en gros, uniformément sur tout le disque selon un système de grandes « cellules » de 15 000 km de diamètre et distantes les unes des autres de 36 000 km.

Pour obtenir deux images monochromatiques, Leighton sépare l'image objective en deux *avant* le spectrographe. Il obtient ainsi deux images de dimensions égales et d'intensités voisines situées l'une à côté de l'autre sur la fente d'entrée du spectrographe.

Nous avons utilisé le spectrographe double de Meudon pour obtenir les deux spectrohéliogrammes. C'est une variante de la technique de Leighton puisque nous obtenons deux images monochromatiques avec *deux* spectrographes. Cette variante comporte des difficultés techniques particulières.

INSTRUMENTATION. — Les spectrohéliogrammes ont été obtenus avec le spectrographe double horizontal de l'Observatoire de Paris-Meudon installé par M. L. d'Azambuja. Le spectrographe reçoit la lumière du grand sidérostat de Foucault par l'intermédiaire d'un miroir objectif de 40 cm de diamètre et de 7 m de distance focale. L'image solaire ainsi obtenue a un diamètre de 6,5 cm dans le plan de la fente d'entrée. La fente d'entrée du spectrographe est au foyer d'un miroir collimateur sphérique identique au miroir objectif. Le faisceau collimaté est ensuite séparé en deux parties à l'aide de deux petits miroirs plans superposés. Chaque partie du faisceau tombe sur un train de prismes puis sur deux lentilles de chambre de 7 m de focale, qui forment en leur foyer deux spectres placés l'un au-dessus

de l'autre. Le spectrographe double donne une dispersion de 0,83 mm/Å pour la région spectrale étudiée (4380 Å) et un grandissement voisin de 0,96.

Réglages. — *a. Courbure des fentes de sort e.* — Comme on veut obtenir des images aussi monochromatiques que possible, il faut choisir des fentes de sortie ayant la même courbure que les raies.

b. Pour qu'on puisse superposer exactement les deux spectrohéliogrammes, il est nécessaire que les transformations de coordonnées dues à chacun des spectrographes soient identiques; cela impose en particulier que les raies dans les deux spectres soient rigoureusement parallèles et de mêmes courbures. Le parallélisme des raies entre elles est obtenu par un réglage des systèmes dispersifs.

Une difficulté particulière est due à l'astigmatisme d'un des trains de prismes. Nous avons pu le compenser sans dégrader la qualité de spectre à l'aide d'une déformation mécanique du miroir plan qui renvoie la lumière dans le train de prismes astigmate. Grâce à un ressort pressé par une vis on augmente la courbure du diamètre horizontal du miroir par rapport à celle du diamètre vertical, selon une technique due à A. Couder.

c. Un dernier réglage délicat est celui de l'isolement dans le profil des raies spectrales de deux portions de même largeur, équidistantes du centre de la raie.

Observations. — Malgré de grandes difficultés de mise au point de la technique et la faible amplitude des phénomènes étudiés, qui nécessite de faire les observations dans des conditions exceptionnelles de stabilité des images, nous avons obtenu des « plaques de vitesses radiales » utilisables pour les trois raies suivantes :

	λ (Å).	Position de la bande passante (Å).	Largeur de bande (Å).	f, largeur de la fente du spectographe (μ).
H_γ	4340,48	±0,24	0,12	60-70
Fe I	4383,5	±0,09	0,12	66
		±0,09	0,18	70
Fe I	4376	±0,07	0,09	64

Nous allons décrire l'aspect des spectrohéliogrammes composites obtenus : sur ces clichés, les densités plus foncées que le fond correspondent à des vitesses d'éloignement.

Avec la raie faible 4376 Å l'aspect de la « plaque de vitesses radiales » est tout à fait analogue à celui décrit par Leighton. On observe une répartition des fluctuations de densité, réparties assez uniformément en grandes « cellules » allongées parallèlement au bord. Les cellules comportent le plus souvent un côté sombre vers le limbe et un côté clair vers le centre du disque. On peut interpréter cela comme un écoulement horizontal

de la matière du centre des cellules vers l'extérieur. Elles apparaissent d'autant plus allongées qu'on est plus près du bord comme si elles étaient vues en projection. Au centre du disque, où l'on observe les mouvements verticaux, on voit des fluctuations de vitesses à petite échelle (à peu près dix fois plus petite que la supergranulation) : il s'agit des oscillations de résonance décrites par Leighton et coll. [1] et par Evans et Michard [2].

Avec les raies fortes, H_γ et 4383 Fe I, on ne voit pas le phénomène de supergranulation, mais seulement des fluctuations de vitesse, d'échelle spatiale petite, sans variation du centre au bord bien marquée. Ces raies se forment dans la chromosphère et l'on peut penser qu'à ce niveau la supergranulation est masquée par un phénomène aléatoire d'amplitude bien plus grande.

Ce résultat est en bon accord avec ceux du Leighton qui n'a pas obtenu de « supergranulation » avec des raies fortes (Mg I, b_1 et b_2 et doublet D de Na I sauf pour certains endroits du profil des raies D).

(*) Séance du 11 janvier 1965.

[1] R. B. LEIGHTON, R. W. NOYES et G. W. SIMON, *Astrophys. J.*, 135, n° 2, 1962, p. 474-499.

[2] J. W. EVANS et R. MICHARD, *Astrophys. J.*, 136, n° 2, 1962, p. 493-506.

(Observatoire de Paris-Meudon.)

PHYSIQUE PLANÉTAIRE. — *Étude photographique de la rotation de Vénus.* Note (*) de MM. Charles Boyer et Henri Camichel, présentée par M. André Lallemand.

Les taches visibles sur de nombreuses photographies de Vénus obtenues dans le violet et l'ultraviolet présentent une périodicité de 4 jours. Cette périodicité peut s'expliquer par une rotation rétrograde de Vénus en 4 jours. Les périodes mesurées oscillent entre 3,5 et 4,5 jours. Des variations rapides de la latitude des taches ont été observées.

Les valeurs les plus diverses ont été publiées pour la vitesse de rotation de la planète Vénus sur elle-même. Ces valeurs vont de 24 h dans le sens direct [1] à 250 jours dans le sens rétrograde [2]. L'opinion prédominante au cours de ces dernières années, basée principalement sur l'analyse des échos radars [2] était en faveur d'une rotation très lente, voisine de la révolution de la planète sur son orbite.

Nous avons photographié, soit à l'Observatoire du Pic du Midi, soit à Brazzaville, la planète à chacune de ses élongations favorables depuis l'année 1953. Ces photographies ont été faites en lumière ultraviolette ou violette.

Du 28 août au 16 septembre 1957 l'un de nous obtenait à Brazzaville une série de 14 photographies de Vénus dans le violet; cette série montrait tous les 4 jours une bande sombre perpendiculaire à la ligne des cornes; les autres jours c'était la ligne des cornes qui était assombrie. Il pensait que cette récurrence pouvait s'expliquer par une rotation en 4 jours et déposait un pli cacheté à l'Académie des Sciences [3]. L'hypothèse de la rotation en 4 jours semblait être confirmée par les photographies en ultraviolet prises à l'Observatoire du Pic du Midi en 1953. Les observations furent poursuivies afin de mieux étudier le phénomène et les conclusions en furent publiées aux *Annales d'Astrophysique* [4].

Les observations faites depuis cette date nous ont permis de confirmer et compléter les résultats annoncés et nous amènent aux constatations suivantes :

— En lumière ultraviolette des taches sont presque toujours visibles. Elles montrent leur maximum de contraste pour les longueurs d'onde plus courtes que 3 900 Å mais commencent à apparaître dans le bleu et exceptionnellement dans le jaune. Certaines même ont été vues par quelques observateurs. Ces taches reviennent sous un aspect identique après avoir totalement disparu; la période des réapparitions étant voisine de 4 jours. Une des taches les plus caractéristiques a la forme d'un Y couché dont la hampe se prolonge par une longue bande sombre perpendiculaire à la ligne des cornes. Cette formation se retrouve sur des dessins de Lowell [5]

et de Danjon ([6]). A certaines élongations cette tache ne s'est pas montrée avec netteté mais les formations alors visibles ont présenté la même périodicité de 4 jours.

La comparaison de certaines photographies faites au Pic du Midi et à Brazzaville avec celles prises quelques heures avant et après dans d'autres observatoires lors de la campagne internationale organisée par l'U. A. I. à partir de 1962 montre qu'il s'agit d'un déplacement des taches dans le sens Ouest-Est et non de reconstitution sur place après disparition. L'explication la plus simple est donc d'attribuer à la planète une vitesse de rotation rétrograde autour d'un axe à peu près perpendiculaire à l'orbite et d'une durée voisine de 4 jours. M. Guinot ([7]) indique une rotation rétrograde en 4,1 jours et confirme entièrement et de façon indépendante les résultats de nos observations.

Nous avons entrepris de mesurer les positions des taches sur des séries suffisamment nombreuses de photographies et de dresser des cartes de Vénus. Ce travail a été fait jusqu'à présent pour les élongations du matin de 1953, 1963 et 1964 et pour l'élongation du soir en automne 1964. 174 photographies ont été mesurées et les cartes obtenues ont confirmé de façon constante la rotation rétrograde des taches en 4 jours environ. La moyenne faite sur l'ensemble des cartes conduit à une rotation synodique en 3,8 jours. En outre l'angle d'ouverture de l'Y est voisin de 27° aux élongations du matin et de 76° aux élongations du soir. Les périodes trouvées ne sont pas constantes, elles varient de 3,5 à 4,5 jours. L'écart est supérieur aux erreurs de mesures. De plus des déplacements rapides des taches se manifestent en latitude et peuvent atteindre une trentaine de degrés.

Ces irrégularités dans le mouvement suggèrent que les taches observées peuvent être de grandes formations nuageuses liées assez étroitement à des détails du sol et qui oscillent de part et d'autre autour d'une position moyenne. Cependant les variations observées en latitude semblent souvent affecter en bloc toute la surface visible.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) *L'Astronomie*, 1943, p. 161.
(2) *Sky and Telescope*, décembre 1964, p. 341.
(3) Pli cacheté n° 19716 déposé par M. Ch. Boyer le 16 septembre 1957.
(4) *Ann. Astrophys.*, 24, n° 6, 1961, p. 531-535.
(5) *Lowell Observatory*, Bull. n° 6, p. 31-34.
(6) *Astronomie Populaire*, 2e édition, p. 160.
(7) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 431.

(*Observatoires de Meudon et du Pic du Midi.*

ÉLECTROMAGNÉTISME THÉORIQUE. — *Diffraction d'une onde électromagnétique plane par une bande plane parfaitement conductrice et par une fente à bords parallèles pratiquée dans un plan parfaitement conducteur. Cas où la longueur d'onde est petite par rapport à la largeur de la bande ou de la fente.* Note (*) de M. **Louis Robin**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les notations sont celles de deux Notes précédentes [(1) et (2)].

Nous nous occupons d'abord de la *bande plane*, de largeur $2c$, elle correspond à $z_0 = 0$. Dans le cas général, $h = \pi (c/\lambda)$ quelconque, (5) et (6) de (1) deviennent :

$$(1)\quad \frac{E}{2E_0} = \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^n ce_n(\alpha; h^2)\, ce_n(t; h^2) \left[Mc_n^{(1)}(z; h) - \frac{Mc_n^{(1)}(0; h)}{Mc_n^{(4)}(0; h)} Mc_n^{(4)}(z; h) \right] + \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^{n-1} se_{n+1}(\alpha; h^2)\, se_{n-1}(t; h^2)\, Ms_{n+1}^{(1)}(z; h),$$

$$(2)\quad \frac{H}{2H_0} = \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^n ce_n(\alpha; h^2)\, ce_n(t; h^2)\, Mc_n^{(1)}(z; h) + \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^{n+1} se_{n+1}(\alpha; h^2)\, se_{n+1}(t; h^2) \times \left[Ms_{n+1}^{(1)}(z; h) - \frac{Ms_{n+1}^{(1)\prime}(0; h)}{Ms_{n+1}^{(4)\prime}(0; h)} Ms_{n+1}^{(4)}(z; h) \right].$$

Pour $h \to +\infty$, la formule (28) de (2) et la formule correspondante relative à H/H_0 se simplifient un peu, le dernier crochet de (28) se réduit à

$$i\,2 \sin\left[2h \operatorname{sh} z - (2n+1) \operatorname{arc\,tg}\left(\operatorname{th} \frac{z}{2} \right) \right],$$

et celui relatif à H/H_0 devient

$$2 \cos\left[2h \operatorname{sh} z - (2n+1) \operatorname{arc\,tg}\left(\operatorname{th} \frac{z}{2} \right) \right].$$

Soit maintenant une *fente à bords parallèles*, de largeur $2c$, dans un plan. Nous lui appliquons le théorème de Babinet (3). Nous supposons que l'onde incidente va de bas en haut, $0 \leqq \alpha \leqq \pi$.

Nous étudions d'abord le cas de la *polarisation horizontale*.

Au-dessus du plan fendu, $0 \leqq t \leqq \pi$, nous appliquons (5.114) de (3) et obtenons

$$(3)\quad E = 2E_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^{n+1} se_{n+1}(\alpha; h^2)\, se_{n-1}(t; h^2) \frac{Ms_{n+1}^{(1)\prime}(0; h)}{Ms_{n+1}^{(4)\prime}(0; h)} Ms_{n+1}^{(4)}(z; h).$$

Au-dessous du plan fendu, $-\pi \leqq t \leqq 0$, nous appliquons (5.112). L'onde plane réfléchie est

$$(4)\qquad \begin{aligned} E^{\text{réf}} &= - E_0\, e^{-ikr\cos(t+\alpha)} \\ &= -2E_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^n ce_n(\alpha; h^2)\, ce_n(t; h^2)\, Mc_n^{(1)}(z; h) \\ &\quad + 2E_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^{n+1} se_{n+1}(\alpha; h^2)\, se_{n+1}(t; h^2)\, Ms_{n+1}^{(1)}(z; h). \end{aligned}$$

Il vient

$$(5)\qquad \begin{aligned} E = {} & 2E_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^{n+1} se_{n+1}(\alpha; h^2)\, se_{n+1}(t; h^2) \\ & \times \left[2Ms_{n+1}^{(1)}(z; h) - \frac{Ms_{n+1}^{(1)\prime}(0; h)}{Ms_{n+1}^{(4)\prime}(0; h)} Ms_{n+1}^{(4)}(z; h) \right]. \end{aligned}$$

Cas de la *polarisation verticale* : *Au-dessus* du plan fendu, nous appliquons (5.115) et obtenons

$$(6)\qquad H = 2H_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^n ce_n(\alpha; h^2)\, ce_n(t; h^2) \frac{Mc_n^{(1)}(0; h)}{Mc_n^{(4)}(0; h)} Mc_n^{(4)}(z; h).$$

Au-dessous du plan fendu, nous appliquons (5.113). L'onde réfléchie est cette fois $H^{\text{réf}} = + H_0\, e^{-ikr\cos(t+\alpha)}$. Il vient

$$(7)\qquad H = 2H_0 \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^n ce_n(\alpha; h^2)\, ce_n(t; h^2) \left[2Mc_n^{(1)}(z; h) - \frac{Mc_n^{(1)}(0; h)}{Mc_n^{(4)}(0; h)} Mc_n^{(4)}(z; h) \right].$$

Cherchons maintenant ce que deviennent les formules (3), (5), (6) et (7) pour $h \to +\infty$. Pour (3) et (6), nous supposons $0 < \alpha < \pi/2$, $0 < t < \pi/2$. (1), (2) et (8) de ([2]) nous donnent :

$$(8)\qquad \begin{aligned} ce_n(\alpha; h^2)\, ce_n(t; h^2) & \sim se_{n+1}(\alpha; h^2)\, se_{n+1}(t; h^2) \\ & \sim \sqrt{2\pi h}\, e^{-4h\left[\cos^2\left(\frac{\alpha}{2}+\frac{\pi}{4}\right)+\cos^2\left(\frac{t}{2}+\frac{\pi}{4}\right)\right]} \\ & \quad \times \frac{2^{6n+1} h^n}{n!\cos^{n+1}\alpha\cos^{n+1}t} \cos^{2n+1}\left(\frac{\alpha}{2}+\frac{\pi}{4}\right) \cos^{2n+1}\left(\frac{t}{2}+\frac{\pi}{4}\right). \end{aligned}$$

D'autre part,

$$\frac{Ms_{n+1}^{(1)\prime}(0; h)}{Ms_{n+1}^{(4)\prime}(0; h)} \sim \frac{Mc_n^{(1)}(0; h)}{Mc_n^{(4)}(0; h)} \sim 1.$$

Il en résulte que (3) et (6) se réduisent à la même formule :

$$(9)\qquad \begin{aligned} \frac{E}{E_0} \sim \frac{H}{H_0} & \sim \sqrt{\frac{2}{\operatorname{ch} z}}\, e^{-4h\left[\cos^2\left(\frac{\alpha}{2}+\frac{\pi}{4}\right)+\cos^2\left(\frac{t}{2}+\frac{\pi}{4}\right)\right]-i2h\operatorname{sh} z} \\ & \times \sum_{n=0}^{\infty} (-i)^n \frac{2^{6n+2} h^n}{n!\cos^{n+1}\alpha\cos^{n+1}t} \cos^{2n+1}\left(\frac{\alpha}{2}+\frac{\pi}{4}\right) \cos^{2n+1}\left(\frac{t}{2}+\frac{\pi}{4}\right) \\ & \times e^{i(2n+1)\operatorname{arc\,tg}\left(\operatorname{th}\frac{z}{2}\right)}. \end{aligned}$$

Pour (5) et (7), nous supposons $0 < \alpha < \pi/2$, $-\pi/2 < t < 0$.

Nous avons alors

$$(10)\quad ce_n(\alpha;\, h^2)\, ce_n(t;\, h^2) \sim -se_{n+1}(\alpha;\, h^2)\, se_{n+1}(t;\, h^2)$$
$$\sim \sqrt{2\pi h}\, e^{-4h\left[\cos^2\left(\frac{\alpha}{2}+\frac{\pi}{4}\right)+\cos^2\left(\frac{t}{2}-\frac{\pi}{4}\right)\right]}$$
$$\times \frac{2^{6n+1} h^n}{n!\cos^{n+1}\alpha\cos^{n+1}t}\cos^{2n+1}\left(\frac{\alpha}{2}+\frac{\pi}{4}\right)\sin^{2n+1}\left(\frac{t}{2}+\frac{\pi}{4}\right),$$

$$(11)\quad 2\,\mathrm{M}s_{n+1}^{(1)}(z;\, h) - \frac{\mathrm{M}s_{n+1}^{(1)\prime}(0;\, h)}{\mathrm{M}s_{n+1}^{(4)\prime}(0;\, h)}\mathrm{M}s_{n+1}^{(4)}(z;\, h)$$
$$\sim i2\,\mathrm{M}c_n^{(1)}(z;\, h) - i\frac{\mathrm{M}c_n^{(1)}(0;\, h)}{\mathrm{M}c_n^{(4)}(0;\, h)}\mathrm{M}c_n^{(4)}(z;\, h) \sim \frac{i}{\sqrt{\pi h\,\mathrm{ch}\, z}}\, e^{i2h\,\mathrm{sh}\, z - i(2n+1)\,\mathrm{arc\,tg}\left(\mathrm{th}\frac{z}{2}\right)}.$$

Et il vient, à la place de (5) et (7),

$$(12)\quad -\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{E}_0} \sim \frac{\mathrm{H}}{\mathrm{H}_0} \sim \sqrt{\frac{2}{\mathrm{ch}\, z}}\, e^{-4h\left[\cos^2\left(\frac{\alpha}{2}+\frac{\pi}{4}\right)+\cos^2\left(\frac{t}{2}-\frac{\pi}{4}\right)\right]+i2h\,\mathrm{sh}\, z}$$
$$\times\sum_{n=0}^{\infty}(-i)^n\frac{2^{6n+2}h^n}{n!\cos^{n+1}\alpha\cos^{n+1}t}\cos^{2n+1}\left(\frac{\alpha}{2}+\frac{\pi}{4}\right)\sin^{2n+1}\left(\frac{t}{2}+\frac{\pi}{4}\right)$$
$$\times e^{-i(2n+1)\,\mathrm{arc\,tg}\left(\mathrm{th}\frac{z}{2}\right)}.$$

Pour terminer, examinons le cas, exclu précédemment, pour $h \to +\infty$, de l'*incidence normale*, $\alpha = \pi/2$.

Dans le cas général du cylindre elliptique, avec h quelconque, (5) de ([1]) devient

$$(13)\quad \frac{\mathrm{E}}{2\mathrm{E}_0} = \sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n ce_{2n}\left(\frac{\pi}{2};\, h^2\right) ce_{2n}(t;\, h^2)$$
$$\times\left[\mathrm{M}c_{2n}^{(1)}(z;\, h) - \frac{\mathrm{M}c_{2n}^{(1)}(z_0;\, h)}{\mathrm{M}c_{2n}^{(4)}(z_0;\, h)}\mathrm{M}c_{2n}^{(4)}(z;\, h)\right]$$
$$-i\sum_{n=0}^{\infty}(-1)^n se_{2n+1}\left(\frac{\pi}{2};\, h^2\right) se_{2n+1}(t;\, h^2)$$
$$\times\left[\mathrm{M}s_{2n+1}^{(1)}(z;\, h) - \frac{\mathrm{M}s_{2n+1}^{(1)}(z_0;\, h)}{\mathrm{M}s_{2n+1}^{(4)}(z_0;\, h)}\mathrm{M}s_{2n+1}^{(4)}(z;\, h)\right].$$

(5) de ([2]), complétée, nous donne, $h \to +\infty$:

$$(14)\quad ce_{2n}\left(\frac{\pi}{2};\, h^2\right) \sim se_{2n+1}\left(\frac{\pi}{2};\, h^2\right) \sim (-1)^n\left(\frac{\pi h}{2}\right)^{\frac{1}{4}}\frac{\sqrt{(2n)!}}{2^n n!}$$

Pour $-\pi/2 < t < \pi/2$, (1), (2) et (8) de ([2]) nous permettent d'écrire

$$(15)\quad ce_{2n}(t;\, h^2) - se_{2n-1}(t;\, h^2) \sim (2\pi h)^{\frac{1}{2}}\, e^{-4h\sin^2\left(\frac{t}{4}+\frac{\pi}{4}\right)}\frac{2^{6n+\frac{3}{2}}h^n}{\sqrt{(2n)!}\cos^{2n+1}t}\sin^{4n-1}\left(\frac{t}{2}+\frac{\pi}{4}\right).$$

(21), (22) et (23) de ([2]) :

$$(16)\qquad \mathrm{M}c_{2n}^{(1)}(z;h)-\frac{\mathrm{M}c_{2n}^{(1)}(z_0;h)}{\mathrm{M}c_{2n}^{(4)}(z_0;h)}\mathrm{M}c_{2n}^{(4)}(z;h)$$
$$\sim \mathrm{M}c_{2n}^{(1)}(z;h)-\frac{\mathrm{M}c_{2n}^{(1)\prime}(z_0;h)}{\mathrm{M}c_{2n}^{(4)\prime}(z_0;h)}\mathrm{M}c_{2n}^{(4)}(z;h)$$
$$\sim \frac{1}{2\sqrt{\pi h\,\mathrm{ch}\,z}}\left[e^{i2h\,\mathrm{sh}\,z-i(4n+1)\,\mathrm{arc\,tg}\left(\mathrm{th}\frac{z}{2}\right)}-e^{-i2h(\mathrm{sh}\,z-2\,\mathrm{sh}\,z_0)+i(4n+1)\beta}\right],$$

où β est donné par (25) de ([2]).

Il en résulte :

$$(17)\qquad \frac{\mathrm{E}}{\mathrm{E}_0}\sim\frac{\mathrm{H}}{\mathrm{H}_0}\sim\sqrt{\frac{2}{\mathrm{ch}\,z}}\,e^{-4h\sin^2\left(\frac{t}{2}+\frac{\pi}{4}\right)}$$
$$\times\sum_{n=0}^{\infty}\frac{2^{5n+1}h^n}{n!\cos^{2n+1}t}\sin^{4n+1}\left(\frac{t}{2}+\frac{\pi}{4}\right)$$
$$\times\left[e^{i2h\,\mathrm{sh}\,z-i(4n+1)\,\mathrm{arc\,tg}\left(\mathrm{th}\frac{z}{2}\right)}-e^{-i2h(\mathrm{sh}\,z-2\,\mathrm{sh}\,z_0)+i(4n+1)\beta}\right].$$

Dans le cas de la *bande plane*, $z_0=0$, le dernier crochet de (17) se réduit à

$$(18)\qquad i2\sin\left[2h\,\mathrm{sh}\,z-(4n+1)\,\mathrm{arc\,tg}\left(\mathrm{th}\frac{z}{2}\right)\right].$$

Pour la *fente*, (3) et (6) deviennent avec $0<t<\pi/2$,

$$(19)\qquad \frac{\mathrm{E}}{\mathrm{E}_0}\sim\frac{\mathrm{H}}{\mathrm{H}_0}\sim\sqrt{\frac{2}{\mathrm{ch}\,z}}\,e^{-4h\cos^2\left(\frac{t}{2}+\frac{\pi}{4}\right)-i2h\,\mathrm{sh}\,z}$$
$$\times\sum_{n=0}^{\infty}\frac{2^{5n+1}h^n}{n!\cos^{2n+1}t}\cos^{4n+1}\left(\frac{t}{2}+\frac{\pi}{4}\right)e^{i(4n+1)\,\mathrm{arc\,tg}\left(\mathrm{th}\frac{z}{2}\right)}.$$

Et (5) et (7) avec $-\pi/2<t<0$:

$$(20)\qquad -\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{E}_0}\sim\frac{\mathrm{H}}{\mathrm{H}_0}\sim\sqrt{\frac{2}{\mathrm{ch}\,z}}\,e^{-4h\sin^2\left(\frac{t}{2}+\frac{\pi}{4}\right)+i2h\,\mathrm{sh}\,z}$$
$$\times\sum_{n=0}^{\infty}\frac{2^{5n+1}h^n}{n!\cos^{2n+1}t}\sin^{4n+1}\left(\frac{t}{2}+\frac{\pi}{4}\right)e^{-i(4n+1)\,\mathrm{arc\,tg}\left(\mathrm{th}\frac{z}{2}\right)}.$$

(*) Séance du 4 janvier 1965.
([1]) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4517.
([2]) *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 435.
([3]) P. Poincelot, *Précis d'Électromagnétisme théorique*, Dunod, Paris, 1963, p. 105-110.

(*Centre National d'Études des Télécommunications,*
38-40, *rue du Général-Leclerc, Issy-les-Moulineaux, Seine.*)

RELATIVITÉ. — *Sur le théorème de Birkhoff.* Note (*) de MM. **Michel Cahen** et **Robert Debever**, transmise par M. Frans Van den Dungen.

Différents auteurs [(1), (2), (3)] ont repris l'étude des espaces d'Einstein à symétrie sphérique pour préciser les hypothèses du théorème de Birkhoff.
Ce théorème est un cas particulier du théorème suivant : *Si un espace-temps d'Einstein admet un groupe d'isométries globales à trois paramètres dont les orbites sont des variétés à deux dimensions, non isotropes, il admet un groupe d'isométries à quatre paramètres.* Nous démontrons ce théorème avec des hypothèses de différentiabilité « faibles ».

1. Soit une variété différentiable V_4 de classe C^2, C^4 par morceaux sur laquelle est définie une métrique hyperbolique normale de classe (C^1, C^3 p. m.) (4).

Soit (θ^α), $\alpha = 1, 2, 3, 4$ un corepère choisi de telle sorte que la métrique s'exprime sous la forme

$$ds^2 = 2(\theta^1\theta^4 - \theta^2\theta^3). \tag{1.1}$$

Soit (Z^i), $i = 1, 2, 3$ une base des 2-formes autoduales associées au corepère par

$$Z^1 = \sigma^3 \wedge \sigma^4, \qquad Z^2 = \sigma^1 \wedge \sigma^2, \qquad Z^3 = \frac{1}{2}(\sigma^1 \wedge \sigma^4 - \sigma^2 \wedge \sigma^3). \tag{1.2}$$

Dans l'espace des Z^i la forme de connexion est représentée par une 1-forme à valeurs vectorielles σ_i [(5), (6)] telle que

$$\begin{cases} dZ^1 = -\frac{1}{2}\sigma_3 \wedge Z^1 - \sigma_2 \wedge Z^3, \\ dZ^2 = \frac{1}{2}\sigma_3 \wedge Z^1 + \sigma_1 \wedge Z^3, \\ dZ^3 = \frac{1}{2}\sigma_1 \wedge Z^1 - \frac{1}{2}\sigma_2 \wedge Z^2. \end{cases} \tag{1.3}$$

La forme de courbure est ici une 2-forme à valeurs vectorielles Σ_i, différentielle absolue de la forme de connexion, où

$$\begin{cases} \Sigma_1 = d\sigma_1 - \frac{1}{2}\sigma_3 \wedge \sigma_1, \\ \Sigma_2 = d\sigma_2 + \frac{1}{2}\sigma_3 \wedge \sigma_2, \\ \Sigma_3 = d\sigma_3 + \sigma_1 \wedge \sigma_2. \end{cases} \tag{1.4}$$

Un espace-temps d'Einstein est caractérisé par le fait que la forme de courbure est combinaison linéaire des Z^i :

$$\Sigma_i = C_{ij}Z^j, \tag{1.5}$$

où C_{ij} est symétrique et

$$4\,C_{12} = C_{33}. \tag{1.6}$$

Dans chaque cas de la classification de Petrov, il est commode d'adopter une base dans laquelle la matrice C admet une forme canonique. Ces formes sont déterminées univoquement sauf en type D et en type N [([5]), ([6])].

2. Supposons que V_4 admette un groupe d'isométries globales G_3 dont les orbites sont des surfaces S_2 de type espace. Il existe alors un groupe d'isotropie à un paramètre. En chaque point P de V_4 les directions stables pour le groupe d'isotropie sont les directions du 2-plan orthogonal à la surface S_2 passant par P. En particulier les directions isotropes caractéristiques du tenseur de Weyl ([7]) appartiennent nécessairement à ce plan et la classe de Petrov est D, N ou O. Le tenseur de courbure en classe N subit une rotation duale sous l'effet du groupe d'isotropie. Un espace d'Einstein de classe O se réduit à l'espace de Minkowski; la seule classe admissible est donc D.

Choisissons un corepère tel que les orbites S_2 soient représentées par

$$\theta^1 = \theta^4 = 0. \tag{2.1}$$

Ce système étant complètement intégrable, il résulte de (1.3) que

$$\mathcal{J}(\sigma_{12}) = \mathcal{J}(\sigma_{23}) = 0. \tag{2.2}$$

Les identités de Bianchi en classe D et la constante du tenseur de Weyl sur les orbites entraînent les conditions

$$\sigma_{11} = \sigma_{13} = \sigma_{14} = 0, \qquad \sigma_{21} = \sigma_{22} = \sigma_{24} = 0. \tag{2.3}$$

Grâce à (2.2) et (2.3) on peut montrer immédiatement que la métrique peut s'écrire

$$ds^2 = 2[p^2(u, v)\,du\,dv - q^2(u, v, \xi, \bar{\xi})\,d\xi\,d\bar{\xi}]. \tag{2.4}$$

3. Les équations du champ (1.5), (1.6) prennent alors la forme

$$\left(\frac{q_\xi}{q}\right)_u = \left(\frac{q_{\bar{\xi}}}{q}\right)_v = \left(\frac{q_\xi}{q}\right)_v = \left(\frac{q_{\bar{\xi}}}{q}\right)_u = 0, \tag{3.1 a}$$

$$\left(\frac{q_v}{p^2}\right)_v = \left(\frac{q_u}{p^2}\right)_u = 0, \tag{3.1 b}$$

$$\frac{1}{p^2}\left(\frac{p_u}{p}\right)_v + \frac{1}{q^2}\left[\left(\frac{q_\xi}{q}\right)_{\bar{\xi}} - \frac{q_u q_v}{p^2}\right] = 0, \tag{3.1 c}$$

$$-\frac{4q_{uv}}{p^2 q} - \frac{2}{p^2}\left(\frac{p_u}{p}\right)_v + \frac{2}{q^2}\left[\left(\frac{q_\xi}{q}\right)_{\bar{\xi}} - \frac{q_u q_v}{p^2}\right] = 0. \tag{3.1 d}$$

(3.1 *a*) donne

$$q = A(u, v)\,B(\zeta, \bar{\zeta}). \tag{3.2}$$

De (3.1 *b*) on déduit que les variables u, v peuvent être choisies de manière que

$$A_u = A_v = p^2. \tag{3.3}$$

De là résulte d'abord le fait que A et p sont fonctions d'une seule variable $u + v$. Ensuite que p étant (C^1, C^3 p. m.), A est (C^2, C^4 p. m.) et peut donc être pris comme variable. Ce sont là les arguments essentiels de la démonstration.

On peut voir également par (3.1 *a*) et (3.1 *b*) que

$$\xi^\alpha = \frac{A_v}{p^2}\delta^\alpha_{(u)} - \frac{A_u}{p^2}\delta^\alpha_{(v)} \tag{3.4}$$

est un vecteur de Killing.

L'intégration s'achève alors aisément, grâce à (3.2), (3.1 *c*) devient

$$\frac{1}{B^2}\left(\frac{B_\zeta}{B}\right)_{\bar{\zeta}} = \lambda, \tag{3.5 a}$$

$$\frac{A_2}{p^2}\left[\left(\frac{p_u}{p}\right)_v - \frac{A_u A_v}{A^2}\right] = -\lambda. \tag{3.5 b}$$

(3.5 *a*) exprime que les surfaces S_2 sont à courbure constante $K = -2\lambda$. On sait que c'est une conséquence immédiate du fait que G_3 opère sur S_2.

Enfin (3.1 *d*) devient

$$A A_{uv} + A_u A_v - \lambda p^2 = 0. \tag{3.6}$$

Deux cas sont à distinguer. Si $K = 0$, il vient

$$ds^2_{(1)} = \frac{1}{\sqrt{u+v}}\,du\,dv - 2(u+v)\,d\zeta\,d\bar{\zeta}. \tag{3.7}$$

Si $K \neq 0$,

$$ds^2_{(2)} = \left(\frac{2\alpha}{A} - K\right)du\,dv - \frac{A^2\,d\zeta\,d\bar{\zeta}}{\left(1 + \frac{K}{4}\zeta\bar{\zeta}\right)^2}, \tag{3.8}$$

où $\alpha K > 0$ si $A > 0$.

4. Si l'on suppose les surfaces S_2 orientées dans le temps, par un raisonnement identique à celui du paragraphe 2, on vérifie que l'espace est de type D et que la métrique a la forme générale

$$ds^2 = 2\left[p^2(u, v, \zeta, \bar{\zeta})\,du\,dv - q^2(\zeta, \bar{\zeta})\,d\zeta\,d\bar{\zeta}\right]. \tag{4.1}$$

Cette forme donne naissance, dans le vide à une métrique analogue à (3.7) :

$$ds^2_{(1)} = 2(\xi + \bar{\xi})\, du\, dv - \frac{1}{\sqrt{\xi + \bar{\xi}}}\, d\xi\, d\bar{\xi} \qquad (4.2)$$

et aux métriques

$$ds^2_{(2)} = \frac{A^2}{\left(1 + \frac{K}{4} uv\right)^2}\, du\, dv - \left(2\frac{\alpha}{A} - K\right) d\xi\, d\bar{\xi}, \qquad (4.3)$$

analogues à (3.8).

Il existe pour ces métriques un vecteur de Killing appartenant au plan $(d\xi, d\bar{\xi})$.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) A. Z. PETROV, *Soviet Physics J. E. T. P.*, 17, 1963, p. 1026.

(2) A. HAMONI, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6085.

(3) P. G. BERGMANN, M. CAHEN et A. B. KOMAR, prépublication.

(4) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955, chap. 1.

(5) R. DEBEVER, *Cahiers de Physique* (sous presse).

(6) M. CAHEN, R. DEBEVER, L. DEFRISE, prépublication.

(7) R. DEBEVER, *Bull. Soc. Math. Belgique*, 10, 1959, p. 112.

(*Faculté des Sciences, Université libre de Bruxelles, 50 av. F. D. Roosevelt, Bruxelles, 5.*)

RELATIVITÉ GÉNÉRALE. — *Éléments d'une théorie « locale » du champ gravitationnel : Le formalisme hamiltonien des équations.* Note (*) de M. **Joseph Katz**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Construction des équations hamiltoniennes du champ gravitationnel en théorie « locale » ([1]). Le formalisme, semblable à celui du champ de Yang et Mills, est strictement covariant.

Nous avons montré, dans une Note précédente ([1]), qu'en choisissant les repères locaux de la variété espace-temps équivalents dans le groupe des rotations affines (ou euclidiennes) la théorie du champ gravitationnel devenait analogue à celle du champ de Yang et Mills.

Reprenons les données, les hypothèses, et les notations ([2]) déjà introduites en nous limitant cette fois au groupe G_{10} des transformations euclidiennes ($n = 4$). Le champ gravitationnel est alors représenté par 40 composantes distinctes : les γ^{α}_{μ}, au nombre de 16, et 24 des 64 $\gamma^{\alpha}_{\beta\mu}$ liés entre eux par 40 relations indépendantes ([3]) :

$$\eta^{\alpha\gamma}\gamma^{\beta}_{\gamma\mu} + \eta^{\beta\gamma}\gamma^{\alpha}_{\gamma\mu} = 0, \tag{13}$$

$\eta^{\alpha\beta}$ est la métrique de Minkowski (signature : — 2).

Désignons par γ la valeur du déterminant $|\gamma^{\alpha}_{\mu}|$; c'est une densité. Représentons par R l'invariant associé au tenseur de courbure de la manière suivante :

$$R \equiv \frac{1}{2}\{\gamma^{\mu}_{\alpha}\gamma^{\nu}_{\gamma} - \gamma^{\nu}_{\alpha}\gamma^{\mu}_{\gamma}\}\eta^{\gamma\beta}R^{\alpha}_{\beta\mu\nu} \equiv \frac{1}{2\gamma}T^{\beta\mu\nu}_{\alpha}R^{\alpha}_{\beta\mu\nu}. \tag{14}$$

Prenons alors pour fonction lagrangienne $\mathcal{L}$,

$$\mathcal{L} \equiv -\gamma R + \{T^{\beta 0 k}_{\alpha}\gamma^{\alpha}_{\beta k}\}^{\cdot} - \partial_k\{T^{\beta 0 k}_{\alpha}\gamma^{\alpha}_{\beta 0}\}, \tag{15}$$

le point désigne la dérivée par rapport à x^0 et $k, l, m, \ldots = 1, 2, 3$. La fonction lagrangienne peut aussi s'écrire en termes des composantes R^{γ}_{km}, $R^{\alpha}_{\beta\, km}$, des tenseurs de torsion (5) et de courbure (5'); en posant $\gamma^{\gamma}_{0} \equiv e^{\gamma}$, $\gamma^{\alpha}_{\beta 0} \equiv e^{\alpha}_{\beta}$, nous pouvons écrire

$$\mathcal{L} = \frac{\partial T^{\beta\, km}_{\alpha}}{\partial e^{\gamma}}\left\{\gamma^{\alpha}_{\beta k}\dot{\gamma}^{\gamma}_{m} - \frac{1}{2}R^{\gamma}_{km}e^{\alpha}_{\beta} - \frac{1}{2}R^{\alpha}_{\beta\, km}e^{\gamma}\right\}. \tag{16}$$

Le facteur en évidence ne dépend que des γ^{γ}_{m}; les R^{γ}_{km}, $R^{\alpha}_{\beta km}$, sont des fonctions des γ^{γ}_{m}, $\gamma^{\alpha}_{\beta k}$, et de leurs dérivées par rapport à x^k. $\mathcal{L}$ est donc visiblement une fonction linéaire et homogène des $\dot{\gamma}^{\gamma}_{m}$, e^{α}_{β}, et e^{γ}, exempte des dérivées $\dot{\gamma}^{\alpha}_{\beta k}$.

Appliquons maintenant le principe variationnel.

Les équations des $\gamma^{\alpha}_{\beta k}$ se réduisent à

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\gamma^{\alpha}_{\beta k}} - \partial_m\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\partial_m\gamma^{\alpha}_{\beta k}} = -\frac{1}{2}\frac{\partial T^{\beta\mu\nu}_{\alpha}}{\partial\gamma^{\gamma}_{k}}R^{\gamma}_{\mu\nu} = 0. \tag{17}$$

Elles définissent $\gamma^{\alpha}_{\beta k}$ en termes des autres variables ([4]). Les équations des γ^{γ}_{m}, nous les écrirons sous forme hamiltonienne. La sous-variété de base Σ peut toujours être définie par l'équation $x^0 =$ Cte. Les moments p^{m}_{γ}, conjugués aux γ^{γ}_{m}, sont donnés par la formule

$$(18) \qquad p^{m}_{\gamma} \equiv \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\gamma}^{\gamma}_{m}} = \frac{\partial T^{\beta k m}_{\alpha}}{\partial e^{\gamma}} \gamma^{\alpha}_{\beta k}.$$

et la densité hamiltonienne, $\mathcal{H} \equiv \dot{\gamma}^{\gamma}_{m} p^{m}_{\gamma} - \mathcal{L}$, est de la forme

$$(19) \qquad \mathcal{H} = \mathcal{H}^{\beta}_{\alpha} e^{\alpha}_{\beta} + \mathcal{H}_{\gamma} e^{\gamma},$$

avec

$$(20) \qquad \mathcal{H}^{\beta}_{\alpha} \equiv \frac{1}{2} \frac{\partial T^{\beta k m}_{\alpha}}{\partial e^{\gamma}} R^{\gamma}_{km}, \qquad \mathcal{H}_{\gamma} \equiv \frac{1}{2} \frac{\partial T^{\alpha k m}_{\beta}}{\partial e^{\gamma}} R^{\alpha}_{\beta\, km}.$$

Les équations hamiltoniennes peuvent donc être représentées par la formule générale suivante où F est une fonctionnelle quelconque des variables γ^{γ}_{m} p^{m}_{γ}, l'indice prime désignant les grandeurs évaluées au point x' de Σ :

$$(21) \qquad \dot{F} = \int_{\Sigma} \left\{ \frac{\partial F}{\partial \gamma^{\gamma'}_{m}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p^{m'}_{\gamma}} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \gamma^{\gamma'}_{m}} \frac{\partial F}{\partial p^{m'}_{\gamma}} \right\} d^3 x' \equiv \int_{\Sigma} \left\{ (F\, \mathcal{H}^{\beta'}_{\alpha})\, e^{\alpha'}_{\beta} + (F\, \mathcal{H}'_{\gamma})\, e^{\gamma'} \right\} d^3 x',$$

Les équations (21) sont manifestement invariantes pour les transformations de G_{10}. La condition d'invariance, $\delta\dot{F} - \{\delta F\}^{\cdot} = 0$, conduit d'ailleurs, en utilisant (7) et (7'), aux valeurs des parenthèses de Poisson des fonctions génératrices $\mathcal{H}^{\beta}_{\alpha}$, $\mathcal{H}_{\gamma}$:

$$(22) \qquad (\mathcal{H}_{\alpha} \mathcal{H}'_{\beta}) = 0,$$

$$(22') \qquad (\mathcal{H}_{\gamma} \mathcal{H}^{\beta'}_{\alpha}) = \frac{1}{2} \eta^{\beta\delta} \{ \mathcal{H}_{\alpha} \eta_{\gamma\delta} - \mathcal{H}_{\delta} \eta_{\gamma\alpha} \}\, \delta(x - x'),$$

$$(22'') \qquad (\mathcal{H}^{\gamma}_{\alpha} \mathcal{H}^{\delta'}_{\beta}) = \{ \mathcal{H}^{\delta}_{\alpha} \delta^{\gamma}_{\beta} - \mathcal{H}^{\gamma}_{\beta} \delta^{\delta}_{\alpha} \}\, \delta(x - x'),$$

$\delta(x - x')$ est la distribution sur Σ ([5]).

Les $\mathcal{H}^{\beta}_{\alpha}$ s'obtiennent sans difficulté :

$$(23) \qquad \mathcal{H}^{\beta}_{\alpha} = \partial_m T^{\beta 0 m}_{\alpha} - \frac{1}{2} \eta^{\beta\gamma} \{ p^{m}_{\alpha} \eta_{\gamma\delta} - p^{m}_{\gamma} \eta_{\alpha\delta} \} \gamma^{\delta}_{m}.$$

Les $\mathcal{H}_{\gamma}$ sont plus compliqués. Pour qu'apparaissent les symétries de structure, nous poserons d'abord

$$(24) \qquad q_{kl} \equiv \gamma^{\alpha}_{k} \gamma^{\beta}_{k} \eta_{\alpha\beta}, \qquad K^2 \equiv |q_{kl}|, \qquad g^{00} \equiv \gamma^{0}_{\alpha} \gamma^{0}_{\beta} \eta^{\alpha\beta};$$

puis, en utilisant la matrice inverse q^{kl} des q_{kl},

$$(24') \qquad q^{m}_{\alpha} \equiv q^{mk} \gamma^{\beta}_{k} \eta_{\beta\alpha}, \qquad q^{0}_{\alpha} \equiv \frac{\gamma^{0}_{\alpha}}{\sqrt{g^{00}}}; \qquad q^{\beta}_{k} \equiv \gamma^{\beta}_{k}, \qquad q^{\beta}_{0} \equiv \eta^{\beta\alpha} q^{0}_{\alpha};$$

les q^{μ}_{α}, inverses des q^{α}_{μ}, ne dépendent que des γ^{γ}_{m}; enfin

$$(24'') \qquad \gamma^{m}_{kl} \equiv q^{m}_{\alpha} \{ \partial_k q^{\alpha}_{l} - \partial_l q^{\alpha}_{k} \}, \qquad p^{m}_{\gamma} \equiv K \{ q^{m}_{\gamma} \Omega - \Omega^{m}_{\gamma} \}, \qquad \Omega \equiv q^{\gamma}_{m} \Omega^{m}_{\gamma},$$

les Ω^{m}_{γ} ayant valeurs de secondes formes fondamentales.

Dans ces conditions,

$$(25)\qquad \tilde{\mathcal{H}}_0 \equiv q^{\gamma}_{0} \{ \mathcal{H}_{\gamma} + \partial_k p^{k}_{\gamma} \} = \frac{1}{4} \mathrm{K} \{ [q^{\alpha}_{n} q^{\beta}_{m} - q^{\alpha}_{m} q^{\beta}_{n}] \Omega^{m}_{\alpha} \Omega^{n}_{\beta} - q^{mn} \gamma^{l}_{mk} \gamma^{k}_{nl} \},$$

$$(25')\qquad \tilde{\mathcal{H}}_l \equiv q^{\gamma}_{l} \{ \mathcal{H}_{\gamma} + \partial_k p^{k}_{\gamma} \} = \mathrm{K} \left\{ [q^{\alpha}_{n} \gamma^{n}_{ml} + q^{\alpha}_{m} \gamma^{n}_{ln} + q^{\alpha}_{l} \gamma^{n}_{nm}] \Omega^{m}_{\alpha} - \frac{1}{2} q_{lm} q^{\alpha}_{n} q^{\beta}_{0} \Omega^{m}_{\alpha} \Omega^{n}_{\beta} \right\}.$$

Les $\mathcal{H}_{\gamma}$ se dégagent aisément de ces combinaisons linéaires. Il est intéressant de noter que les $\mathcal{H}_{\gamma}$ peuvent aussi s'écrire

$$(26)\qquad \mathcal{H}_{\gamma} = \frac{\partial}{\partial e^{\gamma}} \int_{\Sigma} \{ -2 \mathrm{S}^{0'}_{0} \} d^3 x';$$

cela résulte de (11) et (20), S^{0}_{0} étant une composante de la densité $\mathrm{S}^{\nu}_{\mu} \equiv \gamma \{ \mathrm{R}^{\nu}_{\mu} - (1/2) \delta^{\nu}_{\mu} \mathrm{R} \}$. Or, nous savons ([6]) que les fonctions génératrices de Dirac ([7]) ont exactement la même forme avec, en place des e^{γ}, des $\tilde{e}^{\rho}$ valant respectivement $\tilde{e}^{0} = 1/\sqrt{g^{00}}$, $\tilde{e}^{k} = -g^{0k}/g^{00}$. Mais d'après (24'),

$$(27)\qquad \tilde{e}^{\rho} = q^{\rho}_{\gamma} e^{\gamma}.$$

Il s'ensuit qu'en annulant la torsion ([8]) les fonctions $\tilde{\mathcal{H}}_{\rho}$, définies par (25) et (25'), se réduisent aux fonctions génératrices de Dirac, *à des divergences près* (fort compliquées). Tel est le lien avec le formalisme hamiltonien de Dirac. Dans la représentation du champ gravitationnel que nous avons introduite, le formalisme hamiltonien des équations a manifestement une structure plus simple. Il est covariant au sens affine du mot.

Les difficultés relatives à la quantification sont ramenées au même niveau que celles du champ de Yang et Mills.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

([1]) J. Katz, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2609.

([2]) Sauf $\mathrm{S}^{\gamma}_{\mu\nu}$ que, pour des raisons de symétrie, nous remplacerons par le symbole $\mathrm{R}^{\gamma}_{\mu\nu} \equiv -2 \mathrm{S}^{\gamma}_{\mu\nu}$.

([3]) Les formules (1) à (12) appartiennent à la Note précédente.

([4]) Ces relations forment un ensemble de 18 combinaisons linéaires indépendantes entre les 24 composantes de la torsion. En quoi la théorie « locale » diffère essentiellement de la théorie classique où la torsion est nulle par définition.

([5]) Il faudrait encore, en vertu du principe variationnel, annuler les dérivées de $\mathcal{L}$ par rapport aux variables e^{α}_{β} et e^{γ}. Cela reviendrait à annuler les fonctions génératrices, c'est-à-dire, à lier les variables conjuguées γ^{γ}_{m}, p^{m}_{γ}, par des contraintes. Les variables e^{α}_{β}, e^{γ} restant dynamiquement indéterminées. Or, les grandeurs observables sont des invariants absolus qui, par définition, commutent avec les $\mathcal{H}^{\beta}_{\alpha}$, $\mathcal{H}_{\gamma}$, *quelles que soient les valeurs de ceux-ci*. Ainsi, en limitant l'application du principe variationnel aux variables γ^{γ}_{m}, $\gamma^{\alpha}_{\beta k}$ on supprime les contraintes mais on ne modifie pas le sens physique de la théorie.

([6]) J. Katz, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1386.

([7]) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc.*, A, 246, 1958, p. 333.

([8]) Il suffit pour cela de poser $\mathcal{H}^{\alpha}_{\beta} = 0$.

(14, *rue Paul-Émile-Janson, Bruxelles*, 5, *Belgique*.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le comportement des électrons de l'atome d'hélium au voisinage et à grande distance du noyau.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Auffray** et **Melvin Sobol**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons présenté récemment une description simplifiée de l'atome d'hélium par la Mécanique de phase [1]. Nous voudrions préciser aujourd'hui quelques aspects mathématiques de cette description, notamment lorsque l'un des électrons se trouve soit au voisinage immédiat, soit à grande distance du noyau.

Comme nous l'avons fait remarquer, d'après la Mécanique de phase, l'un des électrons de l'atome d'hélium est *localisé*, tandis que l'autre électron *fluctue* [2]. Pour plus de clarté dans ce qui suit, nous combinerons donc les termes énergétiques constants, appartenant à l'électron fluctuant, avec l'énergie totale. Notre équation simplifiée s'écrit alors, en unités atomiques, u.a.,

$$-\frac{1}{2}\frac{\nabla_r^2 a_n(r)}{a_n(r)} - \frac{2}{r} + g_n(r) = \varepsilon_n \qquad (n = 1, 2). \tag{1}$$

Dans cette équation, où ∇_r^2 est le laplacien radial, r la distance radiale au noyau et ε_n la différence entre l'énergie totale et l'énergie potentielle moyenne de l'électron *fluctuant* dans le champs du noyau, les deux premiers termes représentent l'énergie potentielle quantique et l'énergie potentielle classique de l'électron *localisé*, dans le champ du noyau, et le troisième terme son interaction avec l'électron fluctuant. Ce terme est donné par

$$\left\{\begin{aligned} g_n(r) &= u_n(r) + w_n(r),\\ u_n(r) &= v_{nn}(r),\\ w_n(r) &= \frac{c_{n'} a_{n'}(r)}{c_n a_n(r)}[v_{nn'}(r) - \varepsilon_{nn'}] \qquad (n \neq n'). \end{aligned}\right. \tag{2}$$

Nous avons posé

$$\left\{\begin{aligned} &\int_0^\infty a_n(r)\, a_{n'}(r)\, r^2\, dr = c_n c_{n'} \delta_{nn'},\\ &\int_0^\infty \frac{a_n(r')\, a_{n'}(r')}{r_>} r'^2\, dr' = c_n c_{n'} v_{nn'}(r), \end{aligned}\right. \tag{3}$$

où $r_>$ est le plus grand de r et r'.

Compte tenu des résultats que nous avons obtenus, les constantes qui entrent dans les expressions ci-dessus ont, pour valeurs numériques [3]

$$\left\{\begin{aligned} &\varepsilon_1 = -0{,}936 \text{ u. a.}, \quad \varepsilon_{12} = -0{,}326 \text{ u. a.}, \quad \varepsilon_2 = -2{,}979 \text{ u. a.},\\ &c_1 = 0{,}999, \quad c_2 = 0{,}253\, i. \end{aligned}\right. \tag{4}$$

Au voisinage du noyau, c'est-à-dire lorsque $r \sim 0$, le comportement des fonctions $a_n(r)$ est donné par

$$a_n(r) \approx a_n(0)[1 - 2r] + \frac{1}{2} a''_n(0)\, r^2 + \ldots, \tag{5}$$

où $a''_n(r)$ représente la seconde dérivée de $a_n(r)$. Nous avons évalué, numériquement, les constantes qui entrent dans l'expression (5). Nous avons obtenu

$$\begin{cases} a_1(r) \approx 4{,}76[1 - 2r] + 10{,}41\, r^2 + \ldots, \\ a_2(r) \approx -1{,}82\, i[1 - 2r] - 0{,}88\, i r^2 + \ldots. \end{cases} \tag{6}$$

Ces expressions restent valables, à 1 % près, jusqu'à $r = 0{,}2$ u.a. environ.

Nous avons également évalué, numériquement, le potentiel de l'électron fluctuant au noyau. Nous avons trouvé [4]

$$g_1(0) = 1{,}62 \text{ u. a.}, \qquad g_2(0) = -5{,}54 \text{ u. a.} \tag{7}$$

L'énergie potentielle de l'électron localisé au noyau est donnée, incidemment par

$$-\frac{1}{2}\frac{\nabla_r^2 a_n(r)}{a_n(r)} - \frac{2}{r} = -\frac{3}{2}\frac{a''_n(r)}{a_n(r)} + 4 = \begin{cases} -2{,}56 \text{ u. a.} & (n=1) \\ +2{,}56 \text{ u. a.} & (n=2) \end{cases} (r = 0), \tag{8}$$

résultat dont on notera l'élégante simplicité [5].

Aux grandes distances du noyau, c'est-à-dire lorsque $r \to \infty$, les termes classiques qui entrent dans l'équation (1), soit $-2/r$ et $u_n(r)$, s'annulent. Les termes quantiques, par contre, tendent vers des valeurs limites différentes de zéro. Calculons ces valeurs. On s'assurera d'abord que, lorsque $r \to \infty$,

$$a_n(r) \sim e^{-\alpha r} \qquad (n = 1, 2), \tag{9}$$

où la constante α est *la même* pour les deux ondes. Ce résultat entraîne les relations [6]

$$\begin{cases} w_1(r)\, w_2(r) \to \varepsilon_{12}^2 \\ w_1(r) - w_2(r) \to \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \end{cases} (r \to \infty). \tag{10}$$

Compte tenu de ces relations et des valeurs (4), il vient

$$w_1(r) \to -0{,}05 \text{ u. a.}, \qquad w_2(r) \to -2{,}09 \text{ u. a.} \qquad (r \to \infty), \tag{11}$$

ainsi que $\alpha \approx 1$ (1/3).

On voit que *l'effet d'écran* de l'électron fluctuant sur l'électron localisé, aux grandes distances du noyau, est de 2/3 u.a. environ.

Dans la description exacte, les considérations que nous venons de présenter, restent valables pour les ondes sphériques (ondes *s*). L'occurrence des ondes *p*, *d*, *f*, ... ne soulève aucune difficulté supplémentaire : ces ondes

ont, en effet, des amplitudes *nulles* au noyau. On voit ainsi que la Mécanique de phase fournit une description très simple du comportement des électrons de l'atome d'hélium au voisinage du noyau, région singulière qui présente, en Mécanique quantique, les difficultés mathématiques considérables qu'on sait (7).

Notons, en terminant, que le comportement asymptotique des ondes sphériques qui entrent dans notre description [et notamment, le comportement asymptotique de l'*onde de de Broglie* (8)], n'est *pas le même* que celui de la fonction d'onde électronique de la Mécanique quantique, pour laquelle, on le sait $\alpha \approx 1{,}70$. Ce fait est important, car il implique une différence fondamentale entre notre méthode et celle de la Mécanique quantique. Nous reviendrons sur ce point.

(*) Séance du 16 novembre 1964.

(1) J.-P. Auffray et M. Sobol, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1589.

(2) *Voir* J.-P. Auffray et M. Sobol, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1678, *passim.*

(3) J.-P. Auffray et M. Sobol, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4143.

(4) Voici quelques données utiles : $v_{11}(0) = 1{,}69$, $v_{12}(0) = -1{,}05$, $v_{22}(0) = 1{,}91$, $u_1(0) = 1{,}69$, $u_2(0) = 1{,}91$, $w_1(0) = -0{,}07$, $w_2(0) = -7{,}45$ en unités atomiques.

(5) Le nombre 4 qui entre dans l'expression (8) est simplement Z^2, où $Z = 2$ est la charge du noyau. Nous ne sommes pas en mesure de préciser, pour l'instant, la signification de la symétrie apparente des résultats numériques.

(6) La première de ces deux expressions ne dépend pas de la forme asymptotique des fonctions $a_n(r)$; elle découle directement de l'expression (2c).

(7) *Voir*, par exemple, V. A. Fock, *Izvest. Akad. Nauk.* (U. R. S. S.), Ser. Fiz., 18, 1954, p. 161.

(8) *Voir* J.-P. Auffray et M. Sobol, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1015. Les amplitudes des ondes *p*, *d*, *f*, ... décroissent rapidement, aux grandes distances du noyau. Le comportement asymptotique est donc gouverné par celui de l'*onde de de Broglie*. Incidemment, aux grandes distances, $a_2(r) \to 0{,}62\, i\, a_1(r)$.

(*Courant Institute of Mathematical Sciences,*
New York University, New York, U. S. A.)

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Relation entre les théories des expériences d'effet inertial de spin en translation de Charles Goillot et en rotation d'Einstein-de Haas.* Note (*) de M. **Olivier Costa de Beauregard**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. L'effet inertial de spin en translation d'un corps d'épreuve ferromagnétique, mesuré à maintes reprises par Charles Goillot ([1]) depuis août 1964, vaut en module environ 3 % de celui que nous ([2]) avions calculé en omettant de tenir compte de l'effet destructif existant sur les bords, qui rendrait nul l'effet total ([3]).

Par ailleurs, le calcul classique de l'effet Einstein-de Haas des corps ferromagnétiques fait état seulement de la densité de spin σ existant au sein du corps, mais non d'un éventuel moment orbital existant dans la pellicule cylindrique extérieure, où σ tombe rapidement de sa valeur constante intérieure à 0. Nous nous proposons de discuter ce point à la lumière de la théorie de l'électron de Dirac, ce qui mettra en évidence une explication possible de certains légers désaccords entre valeurs mesurées et calculées de l'effet Einstein-de Haas.

Nous pensons que la valeur expérimentale non nulle trouvée par Charles Goillot pour l'effet inertial de spin doit ressortir d'une explication analogue, que nous esquisserons.

2. On sait que l'opérateur ($u, v, w = 1, 2, 3; u \neq v$)

$$2\,M^{uv} = i\hbar \{ x^u [\partial^v] - x^v [\partial^u] + \alpha^u \alpha^v \} \tag{1}$$

est intégrale première en théorie de l'électron de Dirac; $[\partial^u]$ désignent les opérateurs du courant de Gordon. Introduisant les 16 matrices γ^i, γ^{ij}, ... de von Neumann ($i, j, k, l = 1, 2, 3, 4$; $x^4 = ict$) et posant

$$\bar{\psi} = \psi^\dagger \gamma^4, \qquad du_4 = i\, dx^1\, dx^2\, dx^3,$$

ainsi que

$$2\,T^{ij} = \hbar \bar{\psi} [\partial^i] \gamma^j \psi, \qquad 2\,\sigma^{ijk} = \hbar \bar{\psi} \gamma^{ijk} \psi, \tag{2}$$

on déduit immédiatement de (1)

$$\langle \psi | M^{uv} | \psi \rangle = \iiint_{t=\text{Cte}} \{ x^u T^{v4} - x^v T^{u4} + \sigma^{uv4} \}\, du_4 \tag{3}$$

dont la forme covariante est manifestement (l'intégrale étant étendue à une hypersurface $\mathcal{E}$ du genre espace)

$$\langle \psi | M^{ij} | \psi \rangle = \iiint_{\mathcal{E}} \{ x^i T^{jk} - x^j T^{ik} + \sigma^{ijk} \}\, du_k. \tag{4}$$

Un artifice classique consiste à tirer parti de la formule de Tetrode

$$T^{ji} - T^{ij} + \partial_k \sigma^{ijk} = 0 \tag{5}$$

et de sa conséquence

$$\partial_j (T^{ji} - T^{ij}) = 0 \tag{6}$$

pour récrire (4) sous la forme *intégralement* équivalente ([4]).

$$\langle \psi | M^{ij} | \psi \rangle = \iiint_{\mathcal{S}} \{ x^i T^{\underline{jk}} - x^j T^{\underline{ik}} \} du_k, \tag{7}$$

où le tenseur T a été symétrisé, et où n'apparaît plus la densité de spin; alors que la vraie impulsion-énergie élémentaire $T^{ij} du_j$ est en première approximation colinéaire au courant de Gordon $\bar{\psi}[\partial^i]\psi$, la pseudo-impulsion-énergie $T^{\underline{ij}} du_j$ l'est à la bissectrice des courants de Gordon et de Dirac $\bar{\psi}\gamma^i\psi$.

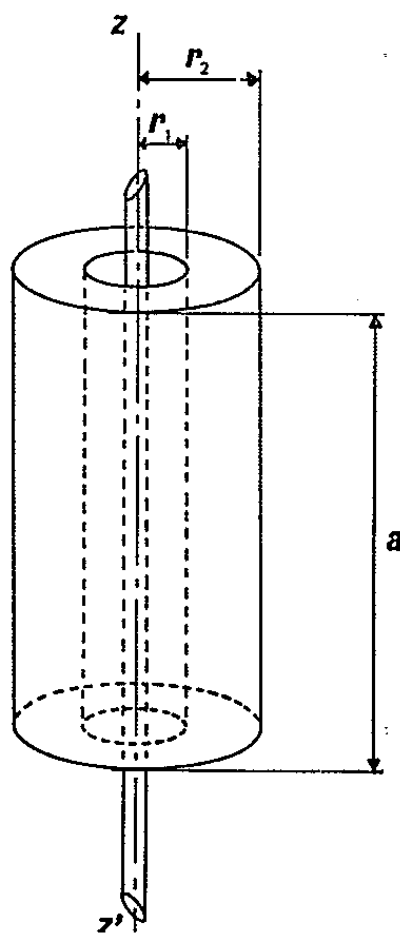


Fig. 1.

L'expérience d'Einstein-de Haas sur les matériaux ferromagnétiques s'interprète en première approximation en admettant que la fraction des électrons responsable du ferromagnétisme a pour moment angulaire total l'intégrale de la densité de spin σ. Une formule équivalente sera (7), où l'intégrale sera étendue à la pellicule cylindrique du corps d'épreuve où $\mathbf{rot}\,\sigma \neq 0$ comme on l'a expliqué. Ainsi, *la valeur expérimentale de l'effet Einstein-de Haas prouve qu'il y a une circulation du vecteur courant de présence* **j** *de Dirac* ([5]) *dans la pellicule cylindrique extérieure du corps d'épreuve*, ce qui se conçoit aisément, si l'on imagine ce corps comme rempli de globules de probabilité tournants de Darwin ayant leurs axes de rotation parallèles. C'est en cela que consiste notre effet inertial de spin, tel qu'il serait observable sur les bords d'un faisceau d'électrons libres dans un état pur d'hélicité. En physique du solide, l'effet, déductible comme on vient de le dire, ne semble pas être directement observable; dans la mesure où les électrons responsables du ferromagnétisme sont non liés, ce courant

de circulation j est réel; dans la mesure où ces électrons sont liés, le j précédent résulte seulement de la prise de moyenne macroscopique et ne correspond pas à une circulation réelle de la probabilité de présence.

Si, au lieu de la formule (7), on utilise la formule plus physique (4), on voit que *la valeur expérimentale de l'effet Einstein-de Haas prouve que la vraie impulsion* $T''^4\, du_4$ *est partout nulle, dans la pellicule-contour comme à l'intérieur du corps d'épreuve.* Ceci peut être affirmé *a priori* si l'on postule que le ψ moyen ([5]) est indépendant de l'angle polaire θ, de sorte que $\bar{\psi}[\partial_\theta]\psi = 0$.

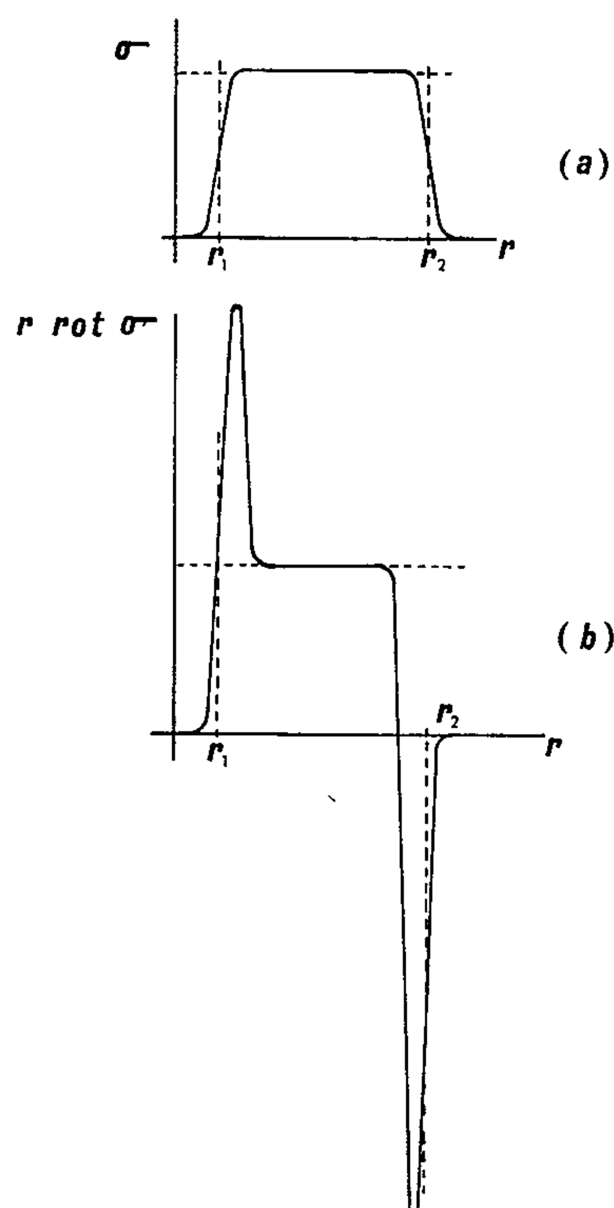


Fig. 2.

Mais il semble permis d'envisager la possibilité que $T''^4\, du_4$ puisse comporter, dans la pellicule-contour, une légère composante de circulation, d'où suivrait une légère anomalie à la valeur expérimentale de l'effet Einstein-de Haas tel qu'on le calcule habituellement.

3. Des considérations analogues valent pour l'interprétation de notre nouvel effet inertial de spin en translation. La figure 2 montre les répartitions radiales de σ et de $|\mathbf{rot}\,\sigma|$ (ou équivalemment de la densité de polarisation magnétique $\mathcal{M}$ et de $|\mathbf{rot}\,\mathcal{M}|$). Si on postule que ψ est une fonction réelle de z, $\bar{\psi}[\partial_z]\psi$ et $\bar{\psi}[\partial_z]\gamma_4\psi$ seront nulles. Les expressions $2\pi a r\, \mathbf{rot}\,\sigma\, dr$ et $2\pi r\, \mathbf{rot}\,\mathcal{M}\, dr$ représenteront alors respectivement notre impulsion longitudinale ([2]) (non colinéaire à l'impulsion totale nulle) dans un volume

$2\pi ar\,dr$ et le flux du courant de Dirac $2\pi r j_z\,dr$, grandeurs l'une et l'autre intégralement nulles [l'aire totale de la courbe de la figure 2 (*b*) étant nulle]. Il y a donc à l'intérieur du tube aimanté toroïdalement de la figure 1 un tourbillonnement du courant de présence j de Dirac ([5]), la figure 2 (*b*) donnant la distribution radiale de j_z.

La valeur non nulle de l'effet trouvée expérimentalement par Charles Goillot nous fait penser que le ψ ([5]) peut prendre une légère dépendance en exp (*ikz*); il faut en outre postuler que la « masse effective » des électrons correspondants dans le réseau cristallin est telle que la vitesse de groupe soit extrêmement faible, car on ne peut tolérer l'apparition de charges notables aux extrémités du corps d'épreuve ([6]).

4. *En résumé*, nous pensons :

— Que la théorie usuelle de l'effet Einstein-de Haas est incomplète en ce qu'elle omet la discussion d'un éventuel moment angulaire orbital pouvant exister dans la pellicule-contour du corps d'épreuve cylindrique;

— Que la considération de cette éventualité pourrait expliquer certaines anomalies dans les valeurs expérimentales de l'effet Einstein-de Haas;

— Que l'explication de la valeur expérimentalement non nulle de l'effet Costa-Goillot doit relever de principes analogues, conjointement à la considération de la « masse effective » des électrons dans le réseau cristallin;

— Que, d'entrée de jeu, notre nouvel effet semble être un moyen d'étude expérimentale du ferromagnétisme au moins aussi fin que l'effet Einstein-de Haas.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

([1]) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1511 et 260, 1965, p. 861.

([2]) *Cahiers de Physique*, 13, 1959, p. 200-208; 16, 1962, p. 153-164; *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 466-471.

([3]) Communications orales de MM. Papapetrou, Rideau, Bell et d'Espagnat.

([4]) L'intégrale triple étant étendue à un contour fermé formé de deux $\mathcal{E}$ ne se coupant pas et d'un contour à l'infini du genre temps.

([5]) Il s'agit d'une valeur superquantifiée moyenne.

([6]) La théorie de la conduction dans un réseau périodique utilisant explicitement la théorie de l'électron de Dirac reste à faire.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

ULTRASONS. — *Équilibre stable de corps placés librement dans un gaz au voisinage d'une source de vibrations ultrasonores.* Note (*) de M. **Sylvain Janssen**, présentée par M. René Lucas.

A l'occasion de travaux effectués depuis trois ans sur les tensions de radiation dans les gaz, il a été observé que des forces de répulsion importantes pouvaient être développées entre un émetteur ultrasonore et un corps placé à faible distance.

Un transducteur ultrasonore du type magnétostrictif (1) a été muni d'une face émettrice bien plane (2) (*fig.* 1).

Une plaque plane (3) métallique ou non, posée sur l'émetteur (2), est soulevée au moment de la résonance du transducteur et flotte librement au-dessus de celui-ci.

On constate l'absence de contact entre (2) et (3) tant que la charge (4) posée sur la plaque ne dépasse pas une certaine valeur.

A titre d'exemples :

— pour une charge de 50 g placée sur un disque de 6 cm de diamètre, soit une pression de

$$1,8.10^{-3}\ \text{kg/cm}^2 \simeq 1,8.10^2\ \text{pascals} \simeq 1,8.10^3\ \text{baryes},$$

la distance x séparant l'émetteur du corps soulevé est de 0,1 mm;

— pour une charge de 200 g placée sur le même disque (pression : $7,2.10^{-3}$ kg/cm$^2 \simeq 7,2.10^2$ pascals $\simeq 7,2.10^3$ baryes), la distance x est de 0,05 mm;

— à partir de 500 g de charge, soit une pression de

$$1,8.10^{-2}\ \text{kg/cm}^2 \simeq 1,8.10^3\ \text{pascals} \simeq 1,8.10^4\ \text{baryes},$$

il y a contact intermittent entre (2) et (3).

L'amplitude vibratoire ultrasonore était de 3 μ environ à la résonance (22 kHz). La source émettait dans l'air à la pression atmosphérique.

Une onde progressive plane de fréquence 22 kHz et de 3 μ d'amplitude émise dans l'air à la pression atmosphérique provoquerait une tension de radiation de

$$\overline{\delta p} = \rho a^2 \omega^2 = 2,2\ \text{baryes} = 2,2.10^{-6}\ \text{kg/cm}^2 = 2,2.10^{-1}\ \text{pascals}$$

seulement sur un obstacle réflecteur.

Les forces observées ne peuvent donc pas être expliquées par la tension de radiation au sens usuel du terme.

Le phénomène observé a donné lieu à des travaux qui ont montré qu'on avait expérimentalement

$$\overline{\delta p} = K \frac{a^2}{x^2} p,$$

où $\overline{\delta p}$, pression développée; a, amplitude vibratoire; x, distance entre émetteur et corps soulevé; p, pression ambiante; K, coefficient dépendant de la nature du gaz.

En particulier, la proportionnalité de δp à $1/x^2$ est très bien vérifiée.

Des réalisations pratiques découlant de ces propriétés ont suivi :

— Dans l'expérience décrite précédemment, le disque soulevé doit être guidé latéralement par des butées. On y parvient en le munissant

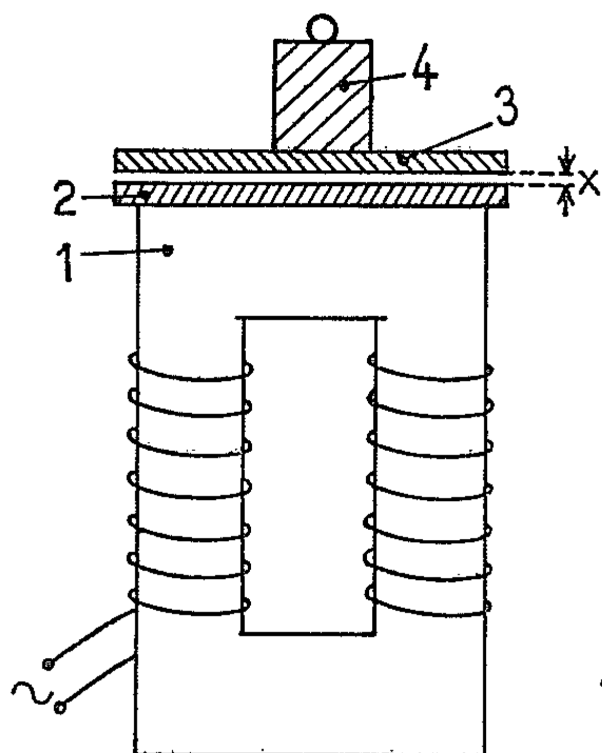


Fig. 1.

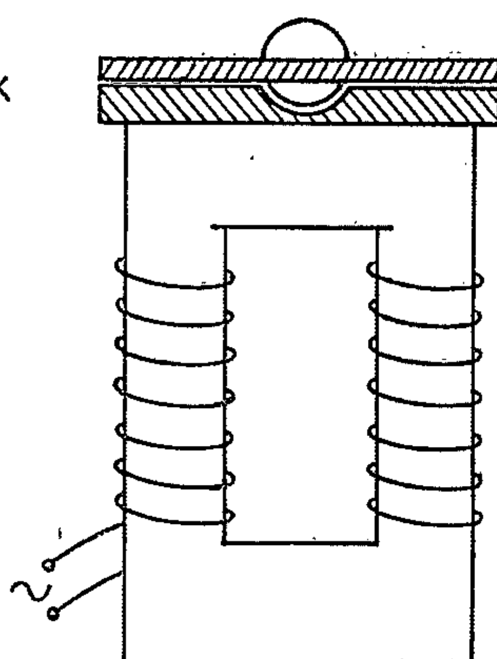


Fig. 2.

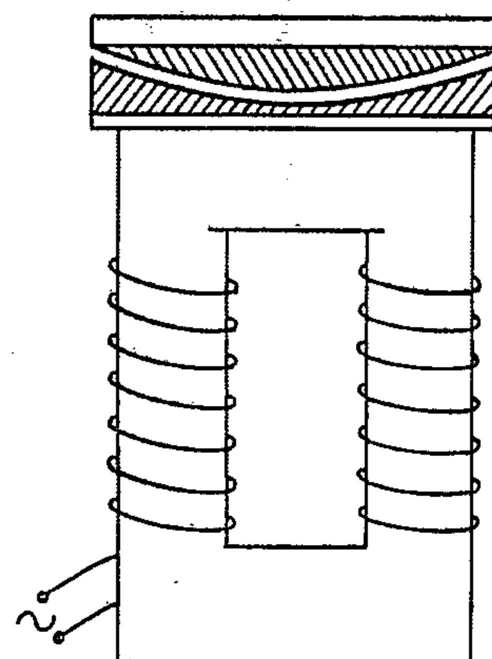


Fig. 3.

d'une bille centrale qui occupe au repos une empreinte concave dans l'émetteur (*fig.* 2). A la résonance du transducteur, le disque muni de sa bille flotte et la rotation se fait sans frottement.

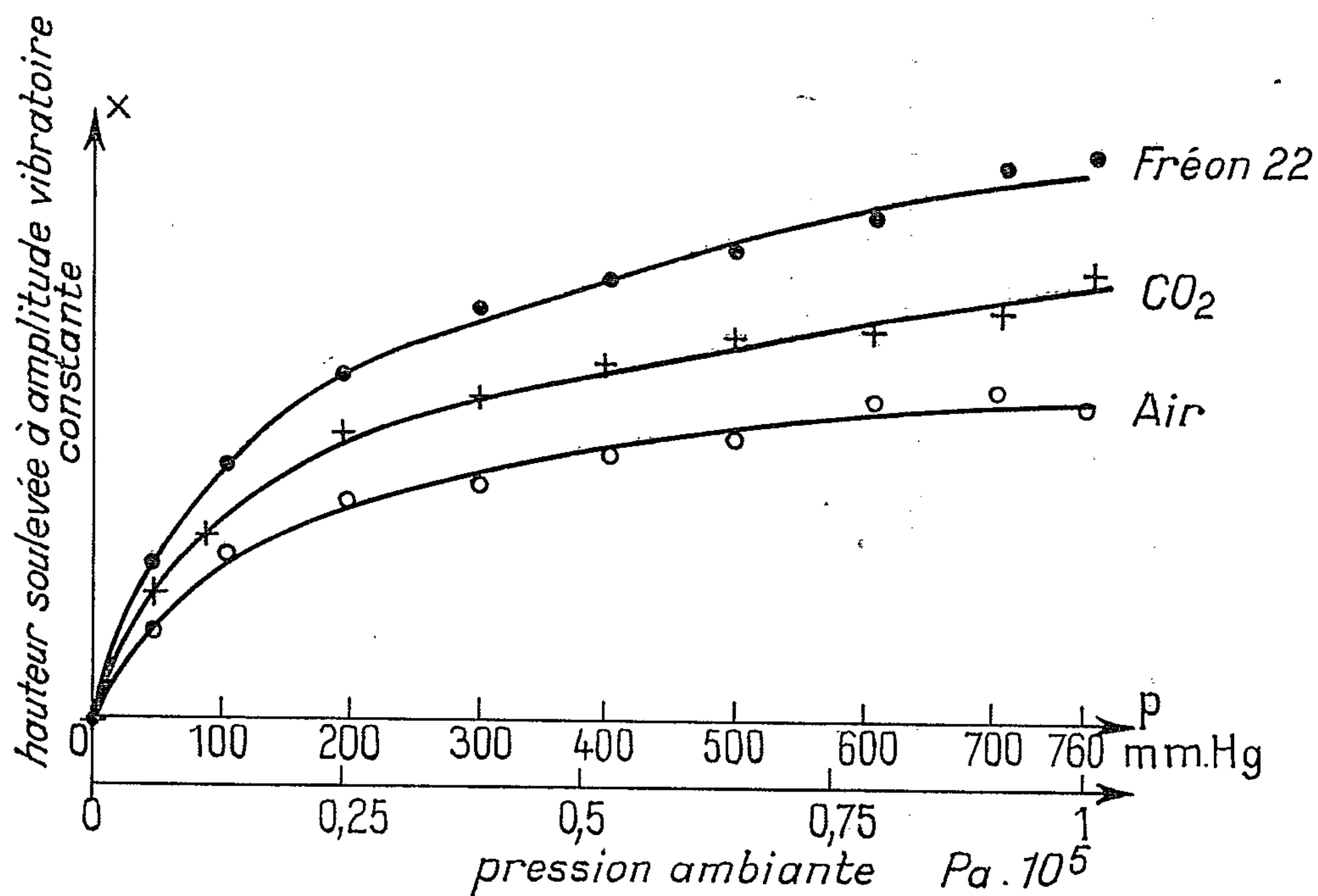


Fig. 4.

— On s'affranchit de butées en munissant le transducteur d'une surface émissive sphérique concave de plus grande dimension (*fig.* 3). Le corps soulevé possède une surface sphérique convexe de même rayon de courbure. A la résonance du transducteur, on constate une liberté totale de la pièce qui flotte dans l'espace en équilibre stable. Cette pièce peut pivoter et effectuer des oscillations libres dans la cuvette.

Une grande variété d'autres dispositifs peut être imaginée.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(*Centre de Recherches de la Compagnie des Compteurs, 12, place des États-Unis, Montrouge, Seine.*)

Remarque au sujet de la Note précédente (*), par M. **René Lucas.**

La théorie des tensions de radiation développée par Léon Brillouin [1] montre que, dans le cas d'ébranlements élastiques par onde plane, un milieu fluide est soumis dans la direction normale au plan d'onde à un effort anisotrope de tension de valeur

$$N = \overline{w}\frac{U}{V},$$

où $\overline{w}$ désigne le contenu d'énergie élastique par unité de volume, U et V la vitesse de groupe et la vitesse de phase de l'ébranlement. Dans le cas expérimental de M. Janssen, $U/V = 1$ et l'effort normal est $N = \overline{w}$.

Les circonstances dans lesquelles se trouve le gaz interposé entre les surfaces solides en mouvement vibratoire sont très différentes de celles qui seraient présentées par le même fluide dans un demi-espace, la valeur de l'épaisseur de gaz est très petite par rapport aux longueurs d'onde.

Dans ces conditions, on peut adopter pour la valeur de la densité d'énergie dans le gaz l'expression

$$\overline{w} = \frac{(\overline{\delta P^2})}{2\rho V^2},$$

où δP représente la pression du gaz variant suivant une loi sinusoïdale du temps, ρ la masse volumique et V la vitesse du son.

En remplaçant V^2 par $p_0\gamma/\rho$; p_0, pression moyenne; ρ, masse volumique et γ, rapport des chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant et désignant par ΔP l'amplitude de δp,

$$\overline{w} = \frac{(\Delta P)^2}{4\gamma p_0}.$$

Si l'amplitude de pression ΔP est de l'ordre de $p_0/2$, par exemple, et pour un gaz dont γ a pour valeur 1,4, on a donc

$$\overline{w} \simeq \frac{p_0}{20}.$$

Sous pression normale, ceci se traduit par un effort normal de l'ordre d'une cinquantaine de grammes au centimètre carré. Il semble donc que les ordres de grandeur observés puissent s'interpréter de cette manière.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) L. Brillouin, *Thèse de Doctorat.*

MAGNÉTISME. — *Approximation de Landau pour la diffusion magnétique inélastique critique des neutrons par un ferromagnétique. L'approximation de diffusion de spin.* Note (*) de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

On démontre, pour les faibles transferts d'impulsion et pourvu que T ne soit pas trop voisin de T_c, la validité de l'approximation de diffusion de spin de Van Hove. On donne pour $T = T_c$ une expression de la section de diffusion inélastique des neutrons.

1. Dans une Note précédente (¹), nous avons introduit une nouvelle méthode que nous avons appelée approximation de Landau pour étudier la répartition en énergie des neutrons diffusés par un ferromagnétique au voisinage de sa température de Curie T_c. Le ferromagnétique est un système de N spins ioniques S_j tous identiques, couplés entre eux par l'interaction d'échange

$$\mathcal{H} = -\sum_{i,j} J(R_i - R_j)\,\vec{S}_i.\vec{S}_j, \tag{1}$$

R_j étant le site de S_j. La section efficace différentielle $d^2\sigma/d\Omega\,d\omega$ de diffusion des neutrons est donnée par

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega\,d\omega} = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{2mc}{e\hbar}\right)^2 \mu^2 r_0^2 \frac{k_f}{k_i}|F(k)|^2\,\Phi_k(\omega), \tag{2}$$

$$\Phi_k(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{i\omega t}\langle S_k^\perp(t)\, S_{-k}^\perp(0)\rangle, \tag{3}$$

r_0, rayon classique de l'électron; m, μ, masse et moment magnétique du neutron; k_i, k_f, vecteurs d'onde initial et final du neutron; $\hbar\omega$, transfert d'énergie; $\hbar\vec{k} = \hbar(\vec{k}_i - \vec{k}_f)$, transfert d'impulsion; $F(\vec{k})$, facteur de forme ionique avec $F(0) = 1$

$$S_k = \sum_j S_j\, e^{ikR_j}; \tag{4}$$

$S_k^\perp$ est la composante de S_k dans le plan perpendiculaire à $\vec{k}$. Pour déterminer $\Phi_k(\omega)$, nous cherchons à calculer ses moments

$$\langle \delta\omega_k^{2n}\rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\omega^{2n}\,\Phi_k(\omega)\,d\omega}{\int_{-\infty}^{+\infty}\Phi_k(\omega)\,d\omega} = (-1)^n\frac{d}{dt^{2n}}\frac{\langle S_k^\perp(t)\,S_{-k}^\perp(0)\rangle_{t=0}}{\langle S_k^\perp(0)\,S_{-k}^\perp(0)\rangle}. \tag{5}$$

Dans I, nous avons calculé $\langle\delta\omega_k^2\rangle$ à l'aide de l'approximation de Landau. Nous l'utilisons ici pour évaluer $\langle\delta\omega_k^4\rangle$.

2. Le calcul de $\langle \delta\omega_k^4 \rangle$ est fastidieux. La quatrième dérivée de $\langle S_k(t)\, S_{-k}(0) \rangle$ est une somme de termes comprenant chacun une fonction de corrélation du type $\langle S_{q_1}^{\alpha_1} S_{q_2}^{\alpha_2} \ldots S_{q_6}^{\alpha_6} \rangle$ portant sur six composantes du spin. L'approximation de Landau conduit, pour chaque fonction de corrélation de ce type, à plusieurs « découplages » possibles, ce qui augmente considérablement le nombre de termes. En fin de compte, toutes simplifications faites, $\langle \delta\omega_k^4 \rangle$ est encore une somme de 25 termes dont chacun est proportionnel à un produit de deux fonctions de corrélation comportant chacune deux composantes du spin seulement. Nous n'écrirons pas ici cette expression de $\langle \delta\omega_k^4 \rangle$, mais discuterons pour la diffusion critique, c'est-à-dire les faibles transferts d'impulsion, le développement de $\langle \delta\omega_k^4 \rangle$ en puissances de k. On se bornera ici à $T \gtrsim T_c$.

a. Terme en k^2 de $\langle \delta\omega_k^4 \rangle$. — Ce terme peut être déterminé *approximativement* de la façon suivante. Développant $\langle S_k(t)\, S_{-k}(0) \rangle$ en puissances de k, il vient, puisque $S_0(t)$ est constante du mouvement de (1),

(6) $$\Phi_k(\omega) = 2\pi \langle S_0^\perp S_0^\perp \rangle\, \delta(\omega) + \sum_{n=1}^{\infty} k^{2n} \varphi_{2n}(\omega, T),$$

d'où, pour le terme en k^2 dans $\langle \delta\omega_k^{2n} \rangle$,

(7) $$\langle \delta\omega_k^{2n} \rangle_T = \frac{k^2}{2\pi \langle S_0^\perp S_0^\perp \rangle} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^{2n} \varphi_2(\omega, T)\, d\omega.$$

Utilisons alors, pour exprimer $\langle S_0^\perp S_0^\perp \rangle$, les formules

(8) $$\langle S_p^\perp S_p^\perp \rangle = \frac{2NS(S+1)}{3r_1^2} \frac{1}{K_1^2 + p^2}, \qquad K_1^2 = \frac{6}{b^2} \frac{\chi_0}{\chi} \frac{T}{T_c};$$

(9) $$J(p) = \sum_j J(R_j)\, e^{ipR_j} \simeq J(z - nb^2p^2), \qquad r_1^2 K_1^2 = \chi_0 \chi^{-1}$$

valables pour des interactions (1) entre premiers voisins. z, nombre de premiers voisins; χ_0, susceptibilité des spins en l'absence de l'interaction (1); χ, susceptibilité en présence de (1); b, distance entre premiers voisins. Il vient, pour le terme en k^2 de $\langle \delta\omega_k^2 \rangle$,

(10) $$\langle \delta\omega_k^2 \rangle_T = \frac{3k^2}{4\pi} \frac{1}{NS(S+1)} \frac{\chi_0}{\chi} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^2 \varphi_2(\omega, T)\, d\omega = o(T) \frac{\chi_0}{\chi} \langle \delta\omega_k^2 \rangle_{T=\infty},$$

où la seconde égalité a été établie en (I, 15). (10) rend plausible que

(11) $$\varphi_2(\omega, T) = o(\omega, T)\, \varphi_2(\omega, \infty) \qquad (T \gtrsim T_c),$$

sauf peut-être au voisinage de $\omega = 0$ *si on admet* que pour $T \gtrsim T_c$, $\varphi_2(\omega, T)$ varie lentement avec T. $o(\omega, T)$ est de l'ordre de 1. (11) détermine $\Phi_k(\omega)$ à l'ordre k^2 puisque $\varphi_2(\omega, \infty)$ est connu. Accessoirement,

(12) $$\langle \delta\omega_k^4 \rangle_T = \frac{3k^2}{4\pi} \frac{1}{NS(S+1)} \frac{\chi_0}{\chi} \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^4 \varphi_2(\omega, T)\, d\omega = o'(T) \frac{\chi_0}{\chi} \langle \delta\omega_k^4 \rangle_{T=\infty}$$

pour le terme en k^2 dans $\langle \delta\omega_k^4 \rangle$. $o'(\mathrm{T})$ est de l'ordre de un et varie lentement avec T pour $\mathrm{T} \doteq \mathrm{T}_c$.

Plus rigoureusement, le terme en k^2 de $\langle \delta\omega_k^4 \rangle$ peut se déduire du développement de $\langle \delta\omega_k^4 \rangle$ en puissances de k. Il vient ainsi

$$\langle \delta\omega_k^4 \rangle_{\mathrm{T}} = (kb)^2 \iint d^3p\, d^3q\, f(p, q) \langle \mathrm{S}_p^{\perp} \mathrm{S}_{-p}^{\perp} \rangle \langle \mathrm{S}_q^{\perp} \mathrm{S}_{-q}^{\perp} \rangle \frac{\mathrm{K}_1^2}{\mathrm{K}_1^2 + p^2}, \tag{13}$$

où $f(p, q)$ est un polynome homogène de degré 4 en $\mathrm{J}(r)$ et $\partial \mathrm{J}/\partial r(r)$ pour différentes valeurs p, q, $p - q$, ... de l'argument r et ne dépend donc pas de T. L'intégrand dans (13) présente un maximum pour $p \simeq b^{-1}$, $q \simeq b^{-1}$. Appliquant alors à (13) le théorème de la moyenne, il vient

$$\langle \delta\omega_k^4 \rangle_{\mathrm{T}} = (kb)^2 f(\bar{p}, \bar{q}) \frac{\mathrm{K}_1^2}{\mathrm{K}_1^2 + \bar{p}^2} \iint d^3p\, d^3q \langle \mathrm{S}_p^{\perp} \mathrm{S}_{-p}^{\perp} \rangle \langle \mathrm{S}_q^{\perp} \mathrm{S}_{-q}^{\perp} \rangle, \tag{14}$$

où l'intégrale vaut $\mathrm{N}^2 \mathrm{S}^2 (\mathrm{S} + 1)^2 (2\pi)^6 / 9\mathrm{V}^2$ (V, volume du cristal). On a $\bar{p} \simeq \bar{q} \simeq b^{-1}$. Pour ces valeurs de p et q, $f(p, q)$ est pratiquement constant. Au voisinage de T_c, on a donc

$$\langle \delta\omega_k^4 \rangle_{\mathrm{T} \simeq \mathrm{T}_c} = o'(\mathrm{T}) \frac{\chi_0}{\chi} \langle \delta\omega_k^4 \rangle_{\mathrm{T} = \infty} \qquad (\mathrm{T} \doteq \mathrm{T}_c), \tag{15}$$

puisque $\langle \delta\omega_k^4 \rangle_{\mathrm{T} = \infty}$ s'obtient en faisant dans (14) $\mathrm{K}_1^2 = \infty$. Le terme en k^2 dans $\langle \delta\omega_k^4 \rangle$ s'annule donc pour $\mathrm{T} = \mathrm{T}_c$.

b. Terme en k^4 de $\langle \delta\omega_k^4 \rangle$. — Son évaluation conduit à des calculs numériques très importants que nous n'avons pas effectués. Nous nous contenterons ici de l'approximation

$$\langle \delta\omega_k^4 \rangle_{\mathrm{T} \doteq \mathrm{T}_c} = o''(\mathrm{T}_c) \langle \delta'\omega_k^4 \rangle_{\mathrm{T} = \infty} = o''(\mathrm{T}_c) \frac{1}{82} \left| z \mathrm{S}(\mathrm{S} + 1) \right|^2 \left(\frac{2\mathrm{J}}{\hbar} \right)^4 k^4 b^4, \tag{16}$$

$o''(\mathrm{T}_c)$ étant de l'ordre de 1. $\langle \delta'\omega_k^4 \rangle_{\infty}$ représente le terme en k^4 dans le développement de $\langle \delta\omega_k^4 \rangle$ pour $\mathrm{T} = \infty$.

3. On vérifie que pour $kb \ll 1$, on a $\langle \delta\omega_k^4 \rangle / 3 \langle \delta\omega_k^2 \rangle^2 \gg 1$ quel que soit $\mathrm{T} \doteq \mathrm{T}_c$. $\Phi_k(\omega)$ *peut donc être conçue comme une superposition de courbes de Lorentz tronquées que nous approximerons ici par une courbe de Lorentz tronquée unique*

$$\Phi_k(\omega) = \begin{cases} 2\pi \langle \mathrm{S}_k^{\perp} \mathrm{S}_{-k}^{\perp} \rangle \dfrac{\delta_{\mathrm{T}}}{\pi} \dfrac{1}{\omega^2 + \delta_{\mathrm{T}}^2}, & |\omega| < \omega_t; \\ 0, & |\omega| \geqq \omega_t, \end{cases} \tag{17}$$

avec

$$\delta_{\mathrm{T}}^2 = \frac{\pi^2}{12} \frac{\langle \delta\omega_k^2 \rangle_{\mathrm{T}}^3}{\langle \delta\omega_k^4 \rangle_{\mathrm{T}}} \qquad (kb \ll 1) \tag{18}$$

et $\omega_t \gg \delta_{\mathrm{T}}$. Posons alors

$$\delta_{\mathrm{T}} = \Lambda_{\mathrm{T}} k^2 + \Psi_{\mathrm{T}} k^4 + \ldots. \tag{19}$$

On trouve, en utilisant (18), (10) et (15),

$$\Lambda_{\mathrm{T}} = \frac{\chi_0}{\chi} \sqrt{\frac{o^3(\mathrm{T})}{o'(\mathrm{T})}}\, \Lambda_{\infty} \qquad (\mathrm{T} \simeq \mathrm{T}_c). \tag{20}$$

Ainsi se trouvent donc justifiés, pourvu que T *ne soit pas trop voisin de* T_c, *l'approximation de diffusion de spin de Van Hove* [2] *et le calcul thermodynamique de* Λ_T *par De Gennes* [[3], [5]]. Pour $T = T_c$, on trouve en utilisant (18), (I. 16) et (16),

$$(21) \qquad \Lambda_{T_c} = 0, \qquad \delta_{T_c} = \frac{1}{3\sqrt{o''(T_c)}} \sqrt{z\,S(S+1)}\,\frac{J}{\hbar}(kb)^4.$$

La valeur (21) de δ_{T_c} est, pour $o''(T_c) = 1$, environ la moitié de la valeur donnée par Mori et Kawasaki [4]. Il importe de souligner que ces auteurs non seulement postulent la validité de (17) et ne la démontrent pas, mais introduisent de plus l'hypothèse arbitraire que la fonction de corrélation figurant dans leur expression de δ_T est une gaussienne. Cette hypothèse, probablement, rend peu précises leurs valeurs de Λ_T et Ψ_T [5].

(*) Séance du 11 janvier 1965.

[1] J. SEIDEN, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 457, désigné en abrégé par I.
[2] L. VAN HOVE, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 1374.
[3] P. G. DE GENNES, *Thèse*, Paris, 1957.
[4] H. MORI et K. KAWASAKI, *Progr. Theor. Phys.*, 27, 1962, p. 529.

[5] On a approximativement : $o(T_c) \simeq o'(T_c) \simeq 4$, ce qui conduit à $\Lambda_{T \simeq T_c} \simeq 4\chi_0\chi^{-1}\Lambda_\varkappa$. De Gennes donnait $\Lambda_T = \chi_0\chi^{-1}\Lambda_\varkappa$.

(*Institut d'Électronique,*
Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Étude de la stabilité des strictions cylindriques dans le modèle de Vlasov.* Note (*) de MM. **Guy Laval** et **René Pellat**, présentée par M. Francis Perrin.

On étudie la stabilité de systèmes plasma-champ électromagnétique en négligeant le rayonnement, c'est-à-dire le flux du vecteur de Poynting. Le champ électromagnétique est décrit par les équations de Maxwell et le plasma par l'équation de Vlasov. La méthode consiste à rechercher les perturbations linéaires du système qui conserve son énergie.

On considère plus particulièrement le cas de deux situations expérimentales actuellement étudiées en géométrie cylindrique : la striction tubulaire (« hard-core pinch ») et la striction azimutale (« θ pinch »).

La méthode a été précédemment exposée et appliquée ([1]).

Étude de l'équilibre. — Le système de coordonnées choisi est le système de coordonnées cylindriques (r, θ, z). On connaît trois invariants du mouvement d'une particule de masse M et de charge q dans un champ électromagnétique connu par la donnée de son potentiel vecteur $A(r)$ et son potentiel scalaire $\Phi(r)$:

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} p_\theta &= r\left(V_\theta + \frac{q}{M}A_\theta\right),\\ p_z &= V_z + \frac{q}{M}A_z,\\ \varepsilon &= \frac{1}{2}[V_r^2 + V_\theta^2 + V_z^2] + \frac{q}{M}\Phi.\end{aligned}\right.$$

La théorie exposée n'est applicable qu'à des fonctions de distribution du type $f(\varepsilon, \Omega p_\theta + V p_z)$, Ω et V étant deux scalaires. Nous nous limitons au cas particulier

$$(2)\qquad \left\{\begin{aligned} & f_{i,e} \sim e^{-\frac{m_{i,e}}{KT_{i,e}}[\varepsilon - \Omega_{i,e}p_\theta - V_{i,e}p_z]},\\ & \frac{\Omega_i}{V_i} = \frac{\Omega_e}{V_e} = \lambda; \qquad \frac{V_i}{T_i} = -\frac{V_e}{T_e}.\end{aligned}\right.$$

Les équilibres correspondant à ces fonctions de distribution ont été étudiés numériquement [(2), (3)]. Aussi bien dans la définition des équilibres que dans le calcul de perturbation, une quantité scalaire apparaît naturellement :

$$(3)\qquad \psi \equiv A\,(\bar{e}_z + \lambda r \bar{e}_\theta).$$

De par le choix du repère d'équilibre, le champ électrique qui équilibre la force centrifuge est déterminé par la condition de quasi-neutralité. On obtient comme valeur de la densité

$$(4)\qquad \left\{\begin{aligned} & n = n^0(r_0)^{-\frac{q(V_i - V_e)}{K(T_i+T_e)}\psi + \frac{m_e V_e^2 + m_i V_i^2}{2K(T_i+T_e)}\lambda^2(r^2 - r_0^2)},\\ & \psi(r_0) = 0.\end{aligned}\right.$$

Les composantes du champ magnétique se calculent en fonction de ψ et de ses dérivées, ψ satisfaisant à l'équation

$$(5)\quad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{dr}{d}\left[\dfrac{\lambda_r \dfrac{d\psi}{dr}+\mathrm{C}}{\lambda+\lambda^2 r^2}\right]+\mu_0\sum_\alpha q_\alpha n r \lambda \mathrm{V}_\alpha = 0, \\ \mathrm{C}=\lambda \mathrm{I}(r=0)+\mathrm{B}_z(r=0). \end{array}\right.$$

Un « pinch » ordinaire correspond à $\mathrm{I}(r=0)=0$; un « θ pinch » à $\mathrm{V}=0$; un « Z pinch » à $\Omega=0$; un « hard-core pinch » au cas général.

La dimension caractéristique radiale du plasma d_0 est donnée par

$$(6)\quad d_0^2=\frac{\mathrm{K}(\mathrm{T}_i+\mathrm{T}_e)}{\mu_0 n^0 q^2(\mathrm{V}_i-\mathrm{V}_e)}=\sum_\alpha \frac{\mathrm{R}_\alpha^2}{\beta_\alpha}\,\frac{2\mathrm{M}_\alpha \mathrm{K}\mathrm{T}_\alpha}{(\mathrm{V}_i-\mathrm{V}_e)^2},$$

R_α étant le rayon de Larmor d'une particule du champ magnétique ($r\to\infty$), β_α ayant la définition habituelle

Étude des perturbations linéaires invariantes le long des lignes de courant. — La propriété essentielle des équilibres étudiés, est que les lignes de courant sont des hélices de pas constant (2). Les quantités perturbées seront invariantes le long de ces lignes de courant. La fonction de distribution perturbée f_α^1 est définie par

$$(7)\quad \left\{\begin{array}{l} f_\alpha^1=\dfrac{q_\alpha \mathrm{V}_\alpha}{\mathrm{KT}_\alpha}f_\alpha^0\psi^1+\mathrm{F}_\alpha^1, \\ \dfrac{d\mathrm{F}_\alpha^1}{dt}=\dfrac{q_\alpha}{\mathrm{KT}_\alpha}f_\alpha^0(\overline{\mathrm{E}}^1.\overline{v}). \end{array}\right.$$

La dérivée droite par rapport au temps est calculée le long des trajectoires non perturbées. Toutes les propriétés du mode étudié proviennent du fait que

$$(8)\quad \frac{d}{dt}=\frac{\partial}{\partial t}+\mathrm{H}^0,$$

H^0 étant un opérateur antihermitique. On effectue le changement de variables $(v_r, v_0, v_z)\to(\varepsilon, p_0, p_z)$ ce qui conduit à la définition de deux fonctions de distribution

$$(9)\quad \mathrm{F}^1=\mathrm{F}_+^1 \text{ pour } v_r>0;\qquad \mathrm{F}_-^1\mathrm{F}_-^1 \text{ pour } v_r<0.$$

En utilisant les équations (7) on peut intégrer par rapport au temps l'intégrale d'énergie ([1]) :

$$(10)\quad \sum_\alpha \frac{\mathrm{KT}_\alpha}{2}\int \frac{h_\alpha^2+g_\alpha^2}{f_\alpha^0}\,d\tau\,|d\mathrm{V}_r|\,d\mathrm{V}_0\,d\mathrm{V}_z - \sum_\alpha \frac{q_\alpha^2\mathrm{V}_\alpha^2}{\mathrm{KT}_\alpha}\int n^0|\psi^1|^2 d\tau+\frac{1}{\mu_0}\int\left[(\mathrm{B}^1)^2+\frac{(\mathrm{E}^1)^2}{\mathrm{C}^2}\right]dr=\mathrm{Cte},$$

où

$$h=\mathrm{F}_+^1+\mathrm{F}_-^1;\qquad g=\mathrm{F}_+^1-\mathrm{F}_-^1.$$

Condition suffisante de stabilité. — On effectue une analyse de Fourier sur l'espace ($\theta \to m$; $z \to k$; $k + m\lambda = 0$). En extrémalisant l'équation (14) par rapport à A_r^1 on obtient une condition suffisante de stabilité

$$(11) \qquad -\mu_0 q^2 \frac{(V_i - V_e)^2}{K(T_i + T_e)} \int |\psi^1|^2 n^0 r\,dr + m^2 \int \frac{\left|\frac{d\psi^1}{dr}\right|^2}{\lambda + \lambda^2 r^2} r\,dr > 0.$$

L'exploitation de cette inégalité conduit naturellement à l'étude des valeurs propres de l'équation

$$(12) \qquad \frac{d}{dr}\left(\frac{r\frac{d\psi^1}{dr}}{\lambda + \lambda^2 r^2}\right) - \left(\frac{m^2}{r^2} - \frac{\mu_0 q^2 (V_i - V_e)^2 n^0}{K(T_i + T_e)}\right)\psi^1 = l\psi^1.$$

La condition suffisante de stabilité cherchée est qu'à conditions aux limites fixées, $l_{\min}$ soit positif. Nous démontrons ainsi ce qui était admis dans les références [2], [3] que la limite de stabilité se produit pour $l_{\min} = 0$: on retrouve alors l'équation des équilibres voisins [1]. Cette condition suffisante de stabilité est indépendante de l'analyse en modes normaux et également nécessaire comme on le montrera en calculant le taux de croissance de l'instabilité.

L'équation (12) permet de conclure que le « Z pinch » est stable [2]; elle indique par contre que le « θ pinch » est toujours instable dès que le maximum de densité ne se trouve pas sur l'axe, ce qui correspond à la présence dans le plasma d'un champ magnétique dit inverse. Le taux de croissance est le même que celui donné dans [1]. Dans le cas du « hard-core pinch » l'équation (12) a fait l'objet de calculs numériques qui ont permis de mettre en évidence l'existence de modes marginaux [3].

Calcul du taux de croissance de l'instabilité dans le cas d'une striction tabulaire (« hard-core pinch »). — On suppose que les paramètres de l'équilibre sont tels que $l_{\min} = 0$. On vérifie facilement qu'il existe dans ce cas un mode marginal de fréquence nulle. Puis on perturbe un paramètre de l'équilibre, le courant sur l'axe par exemple, en conservant λ et d_0 constantes. La condition nécessaire et suffisante d'existence d'un mode voisin s'écrit

$$(13) \qquad \mu_0 \sum_\alpha q_\alpha \int r\,dr\,d^3v\,\Delta F_\alpha^1 (\bar{v}.\bar{A}_{\text{marg}}^1) = \int |\psi_{\text{marg}}^1|^2 \Delta\left(\frac{n^0(s)}{n^0(s_0)}\right) s\,ds.$$

Dans cette équation $s = r/d_0$; ΔF_α^1 se calcule par l'équation

$$(14) \qquad \Delta F_\alpha^1 = -\frac{i f_\alpha^0 q_\alpha}{K T_\alpha} \Delta\omega \lim_{\varepsilon \to 0} \int_0^\infty e^{-\varepsilon t} (\bar{V}.\bar{A}_{\text{marg}}^1)\,dt.$$

Pour calculer explicitement ΔF_α^1 on approxime le mouvement particulaire à l'ordre 1 en (M/q). On fait ainsi apparaître des résonances du type Landau entre l'onde et les particules dans une couche ayant un

rayon de Larmor d'épaisseur caractéristique et située autour du maximum de pression. Les résonances correspondent à

$$\Lambda(r) + N\Omega_c(r) = 0, \tag{15}$$

N étant un nombre entier, Ω_c la fréquence cyclotron locale et Λ étant défini par

$$\left\{\begin{aligned} \Lambda &= \left[\frac{m}{r}\sin\alpha + k\cos\alpha\right]\frac{\bar{\nu}.\bar{B}}{|B|} + \left[\frac{m}{r}\cos\alpha - k\sin\alpha\right]V_D, \\ V_D &= \frac{M}{q}\left\{\left|\frac{\bar{\nu}\wedge\bar{B}}{B}\right|^2 \frac{1}{2B^2}\frac{\partial B}{\partial r} - \left|\frac{\bar{\nu}.\bar{B}}{B}\right|^2 \frac{1}{rB}\frac{|\bar{B}.\bar{e}_\theta|^2}{B^2}\right\}, \\ \cos\alpha(r) &= \frac{(\bar{B}.\bar{e}_z)}{B}. \end{aligned}\right. \tag{16}$$

En négligeant les termes de rayons de Larmor finis et les résonances correspondant à $N \neq 0$ on obtient comme taux de croissance :

$$\gamma \simeq \frac{(2M_e KT_e)^{\frac{1}{2}}}{d^0}\left(\frac{R_e}{d_0}\right)^2.$$

Ce résultat est valable dans la limite où $M_\alpha V_\alpha^2 \ll 2KT_\alpha$ ce qui limite sa validité à des β supérieures à $(M_e/M_i)^{1/2}$

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) G. Laval et R. Pellat, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1706.
(2) D. Pfirsch, *Z. Naturforsch*, 17 *a*, 1962, p. 861-870.
(3) P. H. Rebut, Rapport C. E. A. n° 1672, 1960.
(4) G. Laval, R. Pellat et P. H. Rebut, *Fusion nucléaire*, 3, 1963.

(Groupe de Recherches de l'Association Euratom-C. E. A. sur la Fusion, Fontenay-aux-Roses, Seine.)

OPTIQUE. — *Constantes optiques de la magnésie à haute température.* Note (*) de MM. **Bernard Piriou** et **François Cabannes**, présentée par M. Jean Lecomte.

La mesure du facteur de réflexion à 1080 et à 2225°K, des monocristaux de magnésie, dans le domaine de 300 à 1100 cm^{-1}, nous a permis de calculer les constantes optiques en fonction de la fréquence, à ces températures. Nous observons sur les vibrations du réseau cristallin de cet oxyde, une diminution linéaire des fréquences de résonance avec la température, ainsi qu'une augmentation en $T^{1,15}$ de l'amortissement avec cette dernière.

1. *Partie expérimentale.* — Dans le cas des expériences à température supérieure à 2 200°K, nos échantillons sont chauffés dans un four à image, dont l'arc dissipe une puissance électrique de 8 kW. Le dispositif optique, qui permet l'étude de la réflexion est du même type que celui déjà utilisé au laboratoire [1], la source (un globar) et le monochromateur sont hors du four à image. La méthode du flux incident modulé [2] nous permet d'éliminer l'émission propre de l'échantillon, qui, dans certain domaine de longueur d'onde et de température, est supérieure à celle de la source.

Les spectres de réflexion ainsi mesurés, au voisinage de l'incidence normale (incidence moyenne : 8°), sont présentés sur la figure 1.

Nous avons mesuré la température en comparant la luminance spectrale de nos échantillons à celle d'un globar. La longueur d'onde choisie (10,5 μ) réunit les avantages suivants :

— le facteur d'émission élevé de MgO, $\varepsilon_{10,5} = 1 - R_{10,5} = 0{,}98$, n'est pas affecté par la température;

— les bandes d'absorption atmosphérique (CO_2 et humidité de l'air) sont absentes dans cette région;

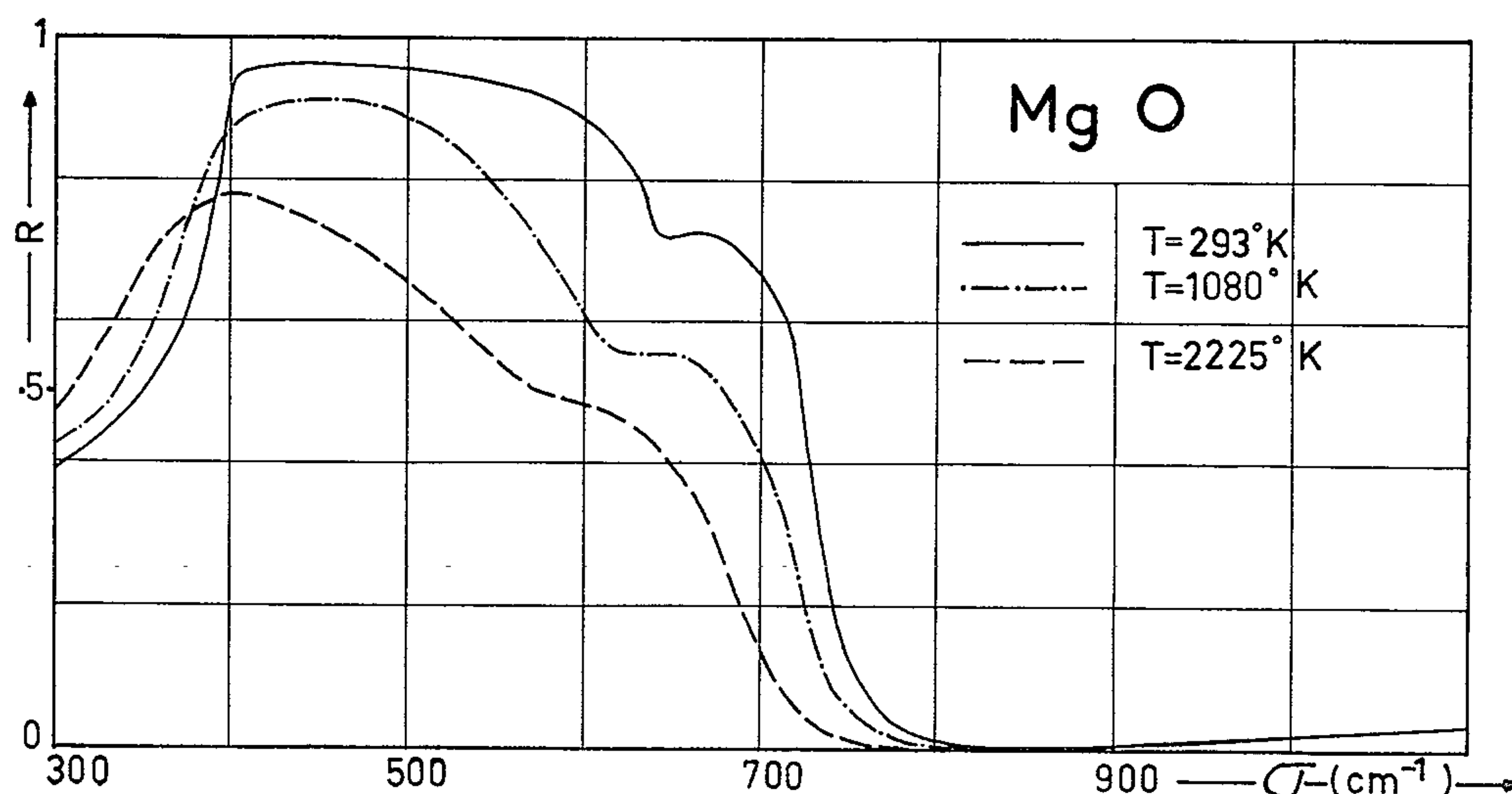


Fig. 1.

— le facteur d'émission monochromatique du globar ($\varepsilon_{10,5} = 0,95$) ne varie ni avec la température, ni avec l'état d'oxydation de sa surface, car nous sommes hors des bandes de réflexion fondamentales de la silice et du carbure de silicium.

Étant donné les fluctuations de température dues au moyen de chauffage, la température au voisinage de 2 300°K n'est connue qu'à 40° près.

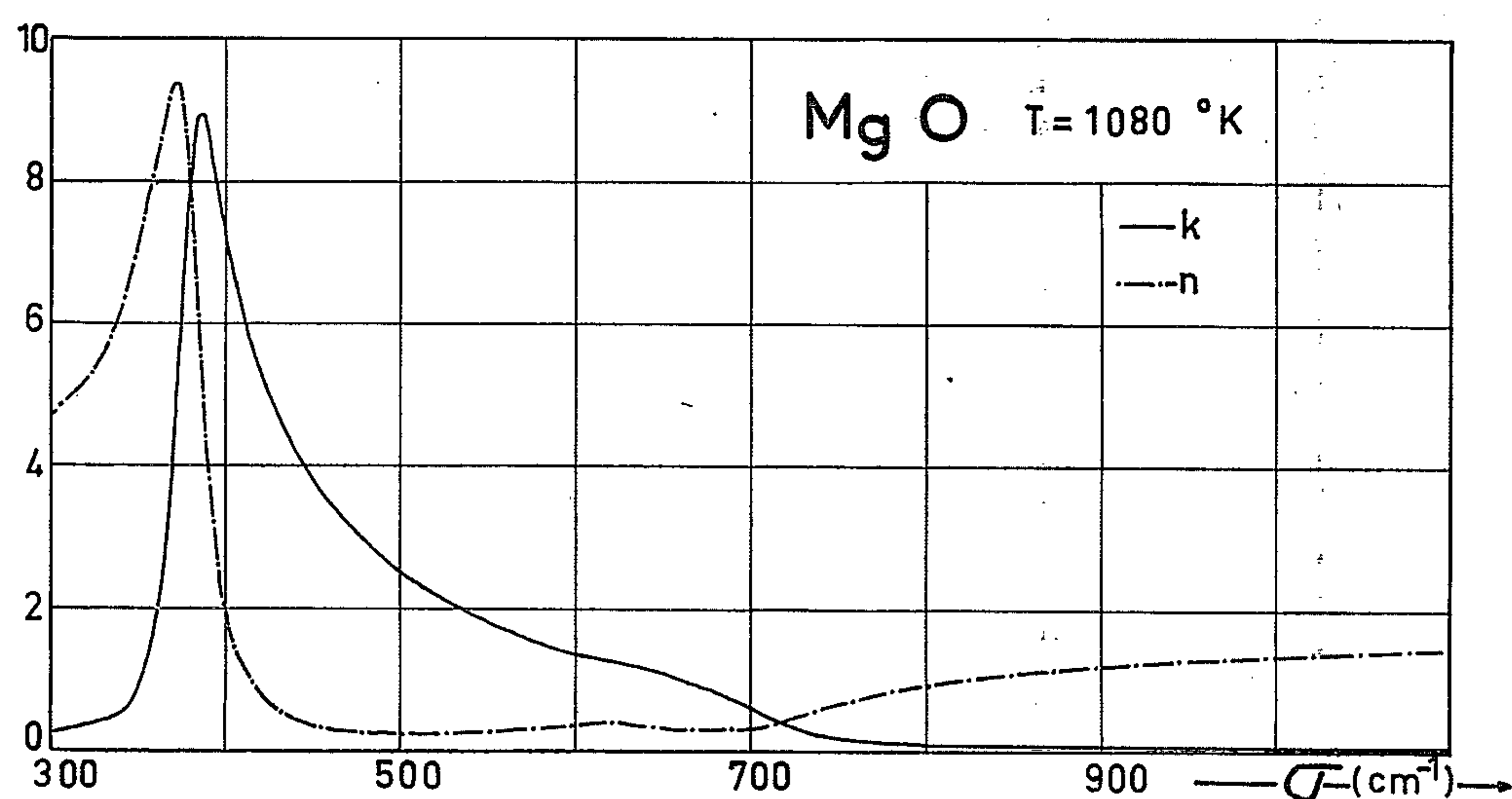


Fig. 2.

2. *Résultats.* — Nous avons analysé les spectres de réflexion à l'aide d'une relation de réciprocité de Kramers et Kronig. Nous en déduisons le déphasage du facteur de réflexion complexe à chaque fréquence, ainsi que l'indice de réfraction n et l'indice d'extinction k. Les figures 2 et 3 expriment les résultats de ces calculs.

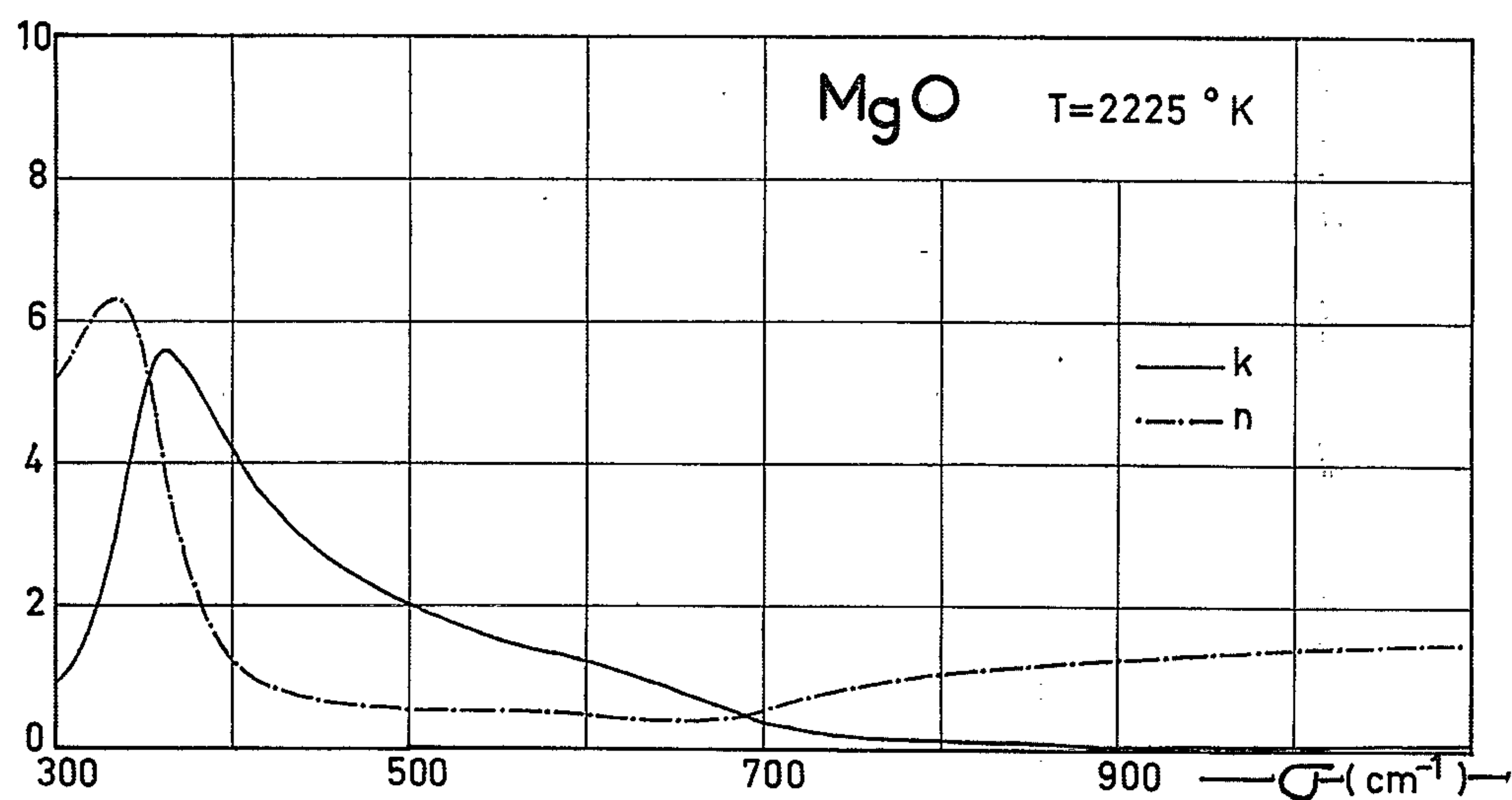


Fig. 3.

Les valeurs maximales des indices sont d'autant moins accentuées que la température est plus élevée, ce qui correspond à une résonance moins aiguë. L'influence du maximum secondaire, encore marquée sur les courbes de réflexion, est ici très atténuée.

Comme dans le cas de la magnésie à 20°C ([3]), les paramètres des oscillations du réseau cristallin, indiqués dans le tableau ci-dessous, résultent de l'étude de la partie imaginaire de la constante diélectrique $\varepsilon'' = 2\,nk$ au voisinage des résonances. En toute rigueur, c'est la fonction $\varepsilon''\omega$ qu'il faudrait étudier, mais l'erreur introduite en prenant ε'' reste inférieure à la précision expérimentale.

Température (°K).	σ_1 (cm^{-1}).	σ_2 (cm^{-1}).	$\Gamma_1 \pm 3\,\%$.	$\Gamma_2 \pm 15\,\%$.	$\Delta\varepsilon'_1 \pm 4\,\%$.	$\Delta\varepsilon'_2 \pm 25\,\%$.
293 ± 2....	397,5 ± 1	643 ± 1	0,0136	0,053	7,30	0,012
1 080 ± 10...	379 ± 1	617 ± 3	0,061	0,14	6,84	0,066
2 225 ± 40...	349 ± 1	575 ± 10	0,140	-	7,69	-

La résolution du maximum secondaire de ε'' à 2 225°K est trop faible pour estimer Γ_2 et $\Delta\varepsilon'_2$.

Il est remarquable de constater que les fréquences propres diminuent linéairement avec la température (*fig.* 4), le rapport $\sigma_1/\sigma_2 \sim 1,63$ n'étant pas fonction de celle-ci. Nous pourrions interpréter le premier résultat par la dilatation thermique du réseau cristallin, dans l'approximation

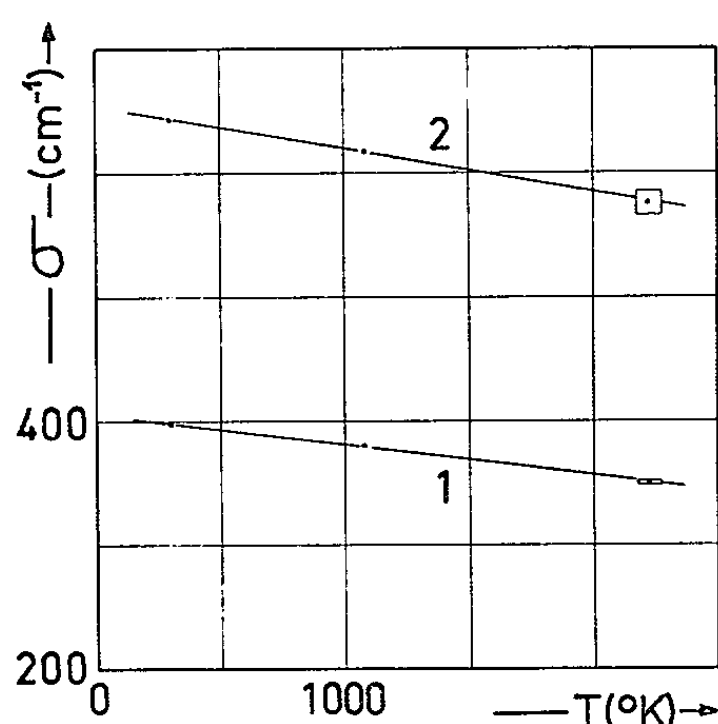


Fig. 4.

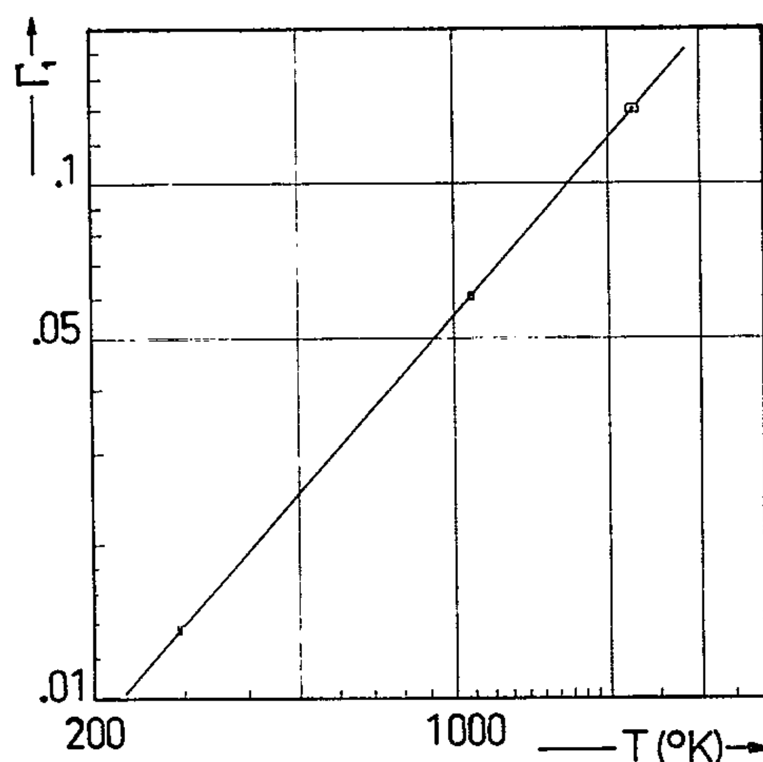


Fig. 5.

harmonique, en prenant une constante de force en $1/a^3$ (a, paramètre du réseau), nous avons

$$\frac{\partial\sigma}{\sigma} = -\frac{3\,\partial a}{2a} = -\frac{3\alpha}{2}\,\partial T \qquad \text{avec} \quad \alpha = 1,38.10^{-6}\ \text{degré}^{-1}.$$

Mais la pente $\partial\sigma/\partial T$ ainsi calculée est en moyenne trois fois plus faible que celle obtenue expérimentalement.

L'amortissement Γ_1 du maximum principal se montre en première approximation, proportionnel à la température absolue, puisque d'après la figure 5 on a $\Gamma_1 = 1{,}99.10^{-5}\ T^{1,15}$. Cette variation, en accord avec les mesures d'absorption de Groth [4], confirme la théorie classique développée d'abord par Blackman [5] ainsi que des travaux plus récents [[6], [7]]. Dans ces théories, les auteurs ne font intervenir que des termes anharmoniques du troisième ordre dans l'expression du potentiel. Les termes du quatrième ordre conduisent à une variation de l'amortissement suivant le carré de la température [[8], [9]]. Leur contribution semble importante dans le cas d'halogénures alcalins puisqu'on doit représenter expérimentalement l'amortissement par la fonction $\Gamma = AT^n$ avec $n \sim 2$ pour FLi [10] et $n \sim 3/2$ pour ClNa [11]. Dans le cas de la magnésie, où $n \sim 1$, il semble donc que les termes d'anharmonicité d'ordre supérieur à trois sont négligeables.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) F. Cabannes, *Bull. Soc. franç. Céramique*, 48, 1960, p. 3-18.
(2) R. Alegre, *Thèse*, Paris, 1954.
(3) B. Piriou, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1052.
(4) R. Groth, *Ann. Physik*, 6, 1960, p. 329-344.
(5) Blackman, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A, 236, 1937, p. 103-127.
(6) A. A. Maradudin et R. F. Wallis, *Phys. Rev.*, 123, 1961, p. 777-789.
(7) V. S. Vinogradov, *Sov. Phys. Solid State*, 4, 1962, p. 519-522.
(8) P. W. Jepsen et R. F. Wallis, *Phys. Rev.*, 125, 1962, p. 1496-1505.
(9) L. E. Gurevich et I. P. Ipatova, *Sov. Phys. J. E. T. P.*, 18, 1964, p. 162-165.
(10) G. Heilmann, *Z. Physik*, 152, 1958, p. 368-383.
(11) M. Hass, *Phys. Rev.*, 117, 1960, p. 1497-1499.

(*Laboratoire des Échanges thermiques, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

OPTIQUE. — *Variations du facteur de transmission de couches très minces d'or, en fonction de la vitesse de formation.* Note (*) de Mme **Noëlle Emeric**, et M. **Alain Emeric**, présentée par M. Jean Laval.

On mesure sous vide le facteur de transmission de couches minces d'or déposées par vaporisation thermique à des vitesses très différentes. Seules les vitesses excessivement lentes font apparaître des différences notables : déplacement du maximum d'absorption d'environ 2 000 Å vers l'ultraviolet, et vieillissement important.

On a récemment montré (1) que les couches très minces d'or ont des structures sensiblement équivalentes lorsqu'on les dépose sur des supports tels que le quartz, la silice, le borosilicate, si la vitesse de formation est la même lors des trois études.

Nous nous sommes proposés de faire varier ce dernier paramètre dans un domaine aussi large que possible. Les résultats obtenus par R. Philip [(2), (3)] ont montré la grande influence de ce facteur sur les propriétés optiques.

Préparation et étude des couches. — Les couches sont préparées par vaporisation thermique sur un support en quartz, sous des pressions comprises entre 5.10^{-8} et 5.10^{-7} torr. Les mesures du facteur de transmission ont été faites aussitôt après la préparation et sous le même vide. Des transmissions magnétiques permettent d'effectuer les manipulations nécessaires sans remontée de pression (4). Les mêmes mesures ont été reprises 48 h plus tard sous une pression de l'ordre de 10^{-2} torr.

Résultats expérimentaux. — 1° La figure 1 montre les variations du facteur de transmission en fonction de la longueur d'onde pour 11 couches obtenues à une vitesse de 5 Å/s (1). On observe un maximum d'absorption dont la position dans le spectre varie avec l'épaisseur de métal déposé (5).

2° Les résultats de la figure 2 se rapportent à des couches préparées dans les mêmes conditions, la vitesse de dépôt étant d'environ 0,1 Å/s. Bien que le rapport des vitesses soit de l'ordre de 1/50, aucune différence n'apparaît. La forme des courbes est la même pour les deux vitesses, les minimums de transmission occupent la même place dans le spectre.

3° Enfin, dans une troisième série d'expériences, la vitesse de formation a été de l'ordre de 0,03 Å/s. Pour des vitesses aussi lentes, la croissance du dépôt n'est plus proportionnelle au temps, et la valeur de 0,03 Å/s n'est qu'une indication grossière. Bien que l'allure générale du facteur de transmission T soit conservée (*fig.* 3), on remarque un déplacement très important de la bande d'absorption vers l'ultraviolet. Ce déplacement est d'environ 2 000 Å pour les couches les plus minces. Il atteint 3 000 Å pour des valeurs de T de 40 %.

Vieillissement des couches. — Alors que les mesures effectuées sur les couches préparées aux vitesses de o,1 et 5 Å/s sont reproductibles et en

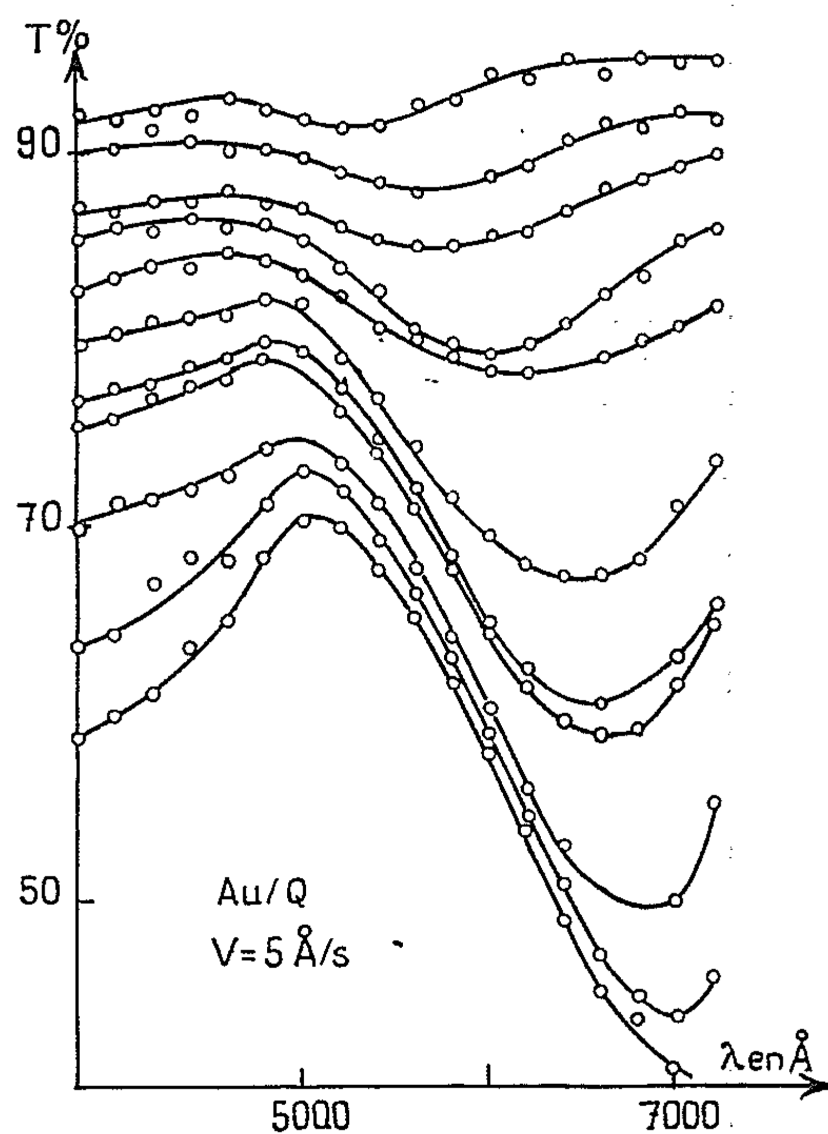


Fig. 1.

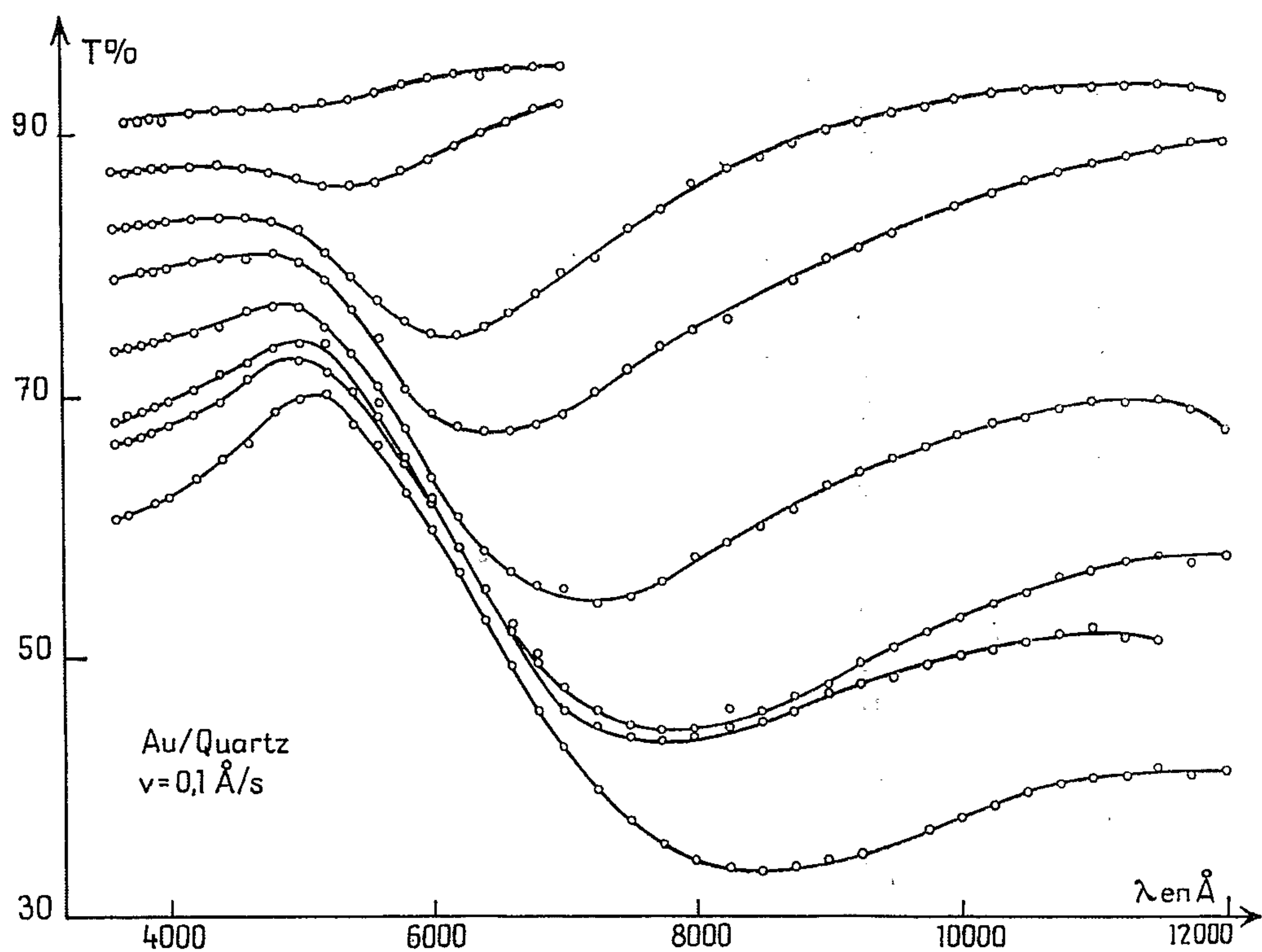


Fig. 2.

subissent que très peu de variations en fonction du temps, les résultats relatifs aux couches déposées très lentement représentent un ensemble un peu moins cohérent.

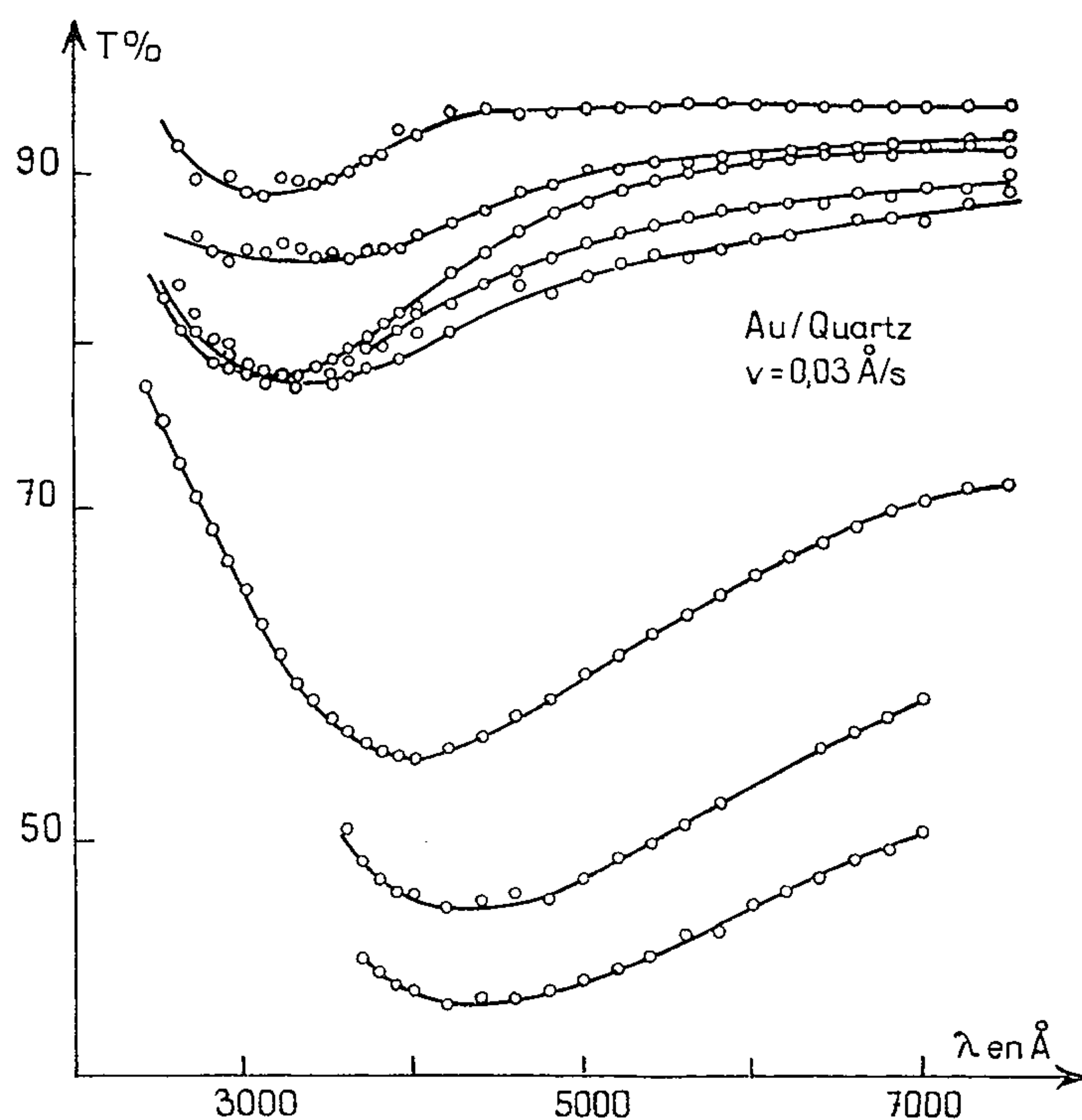


Fig. 1, 2 et 3. — Facteur de transmission en fonction de la longueur d'onde pour trois vitesses de formation différentes.

Les mesures du facteur de transmission reprises 48 h après la métallisation mettent en évidence un déplacement très important de la bande d'absorption comme le montre la figure 4.

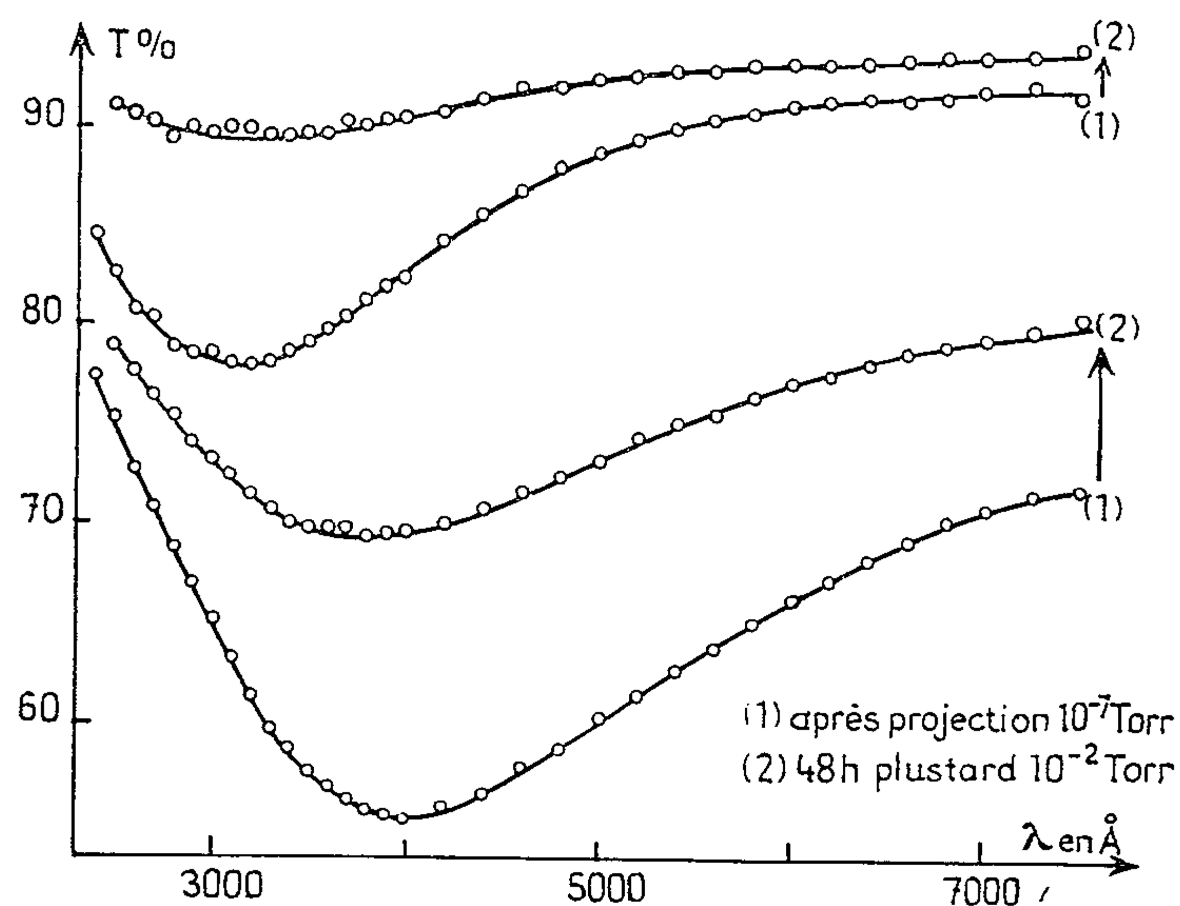


Fig. 4. — Évolution du facteur de transmission.

Nature de l'absorption. — Pour les vitesses rapides, on a montré [1] que l'absorption était probablement due à une polarisation des grains composant la couche. Le même raisonnement, appliqué aux résultats relatifs aux vitesses très lentes, conduirait à penser que ces couches d'or sont constituées de grains très allongés dans le plan du support. Il se peut donc que nous soyons en présence d'une autre forme d'absorption, ce que nous essayerons de préciser prochainement.

Notons que les différences observées ne sont pas dues à un échauffement exagéré du support lors des vaporisations très lentes, car la température de ce support ne subit aucune variation supérieure à 20°C.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) N. Emeric, A. Emeric et R. Philip, *Comptes rendus*, 260, 1965 (à paraître).
(2) R. Philip, *Thèse*, Marseille (*Ann. Phys.*, 5, 1960, p. 805).
(3) R. Philip, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 120.
(4) N. Emeric et A. Emeric, Réunion de la Société de Physique, Marseille, 22 mai 1964.
(5) G. Rasigni, *Thèse*, Marseille (*Revue d'Optique*, 41, 1962, p. 383-416, 566-584 et 625-649).

(*Laboratoire de Physique P. C. B., II,*
Faculté des Sciences, place Victor-Hugo, Marseille, 3e.)

OPTIQUE. — *Inversion de contraste, absorption et déphasage sélectifs d'ondes multiples en microscopie interférentielle.* Note (*) de M. **Henri Dupoisot**, présentée par M. Alfred Kastler.

La mesure de l'épaisseur mécanique de couches minces et l'étude topographique de surfaces métallisées nous a conduit à réaliser un dispositif, également utilisable comme spectromètre ou susceptible de donner des indications sur la qualité d'objectifs. L'appareil est constitué (*fig.* 1) d'un microscope métallographique et d'un interféromètre Fabry-Perot éclairé en faisceau parallèle et observé par réflexion.

Les franges obtenues, localisées au voisinage immédiat de la surface étudiée et en livrant le relief exact, ont même structure que les franges d'un Fabry-Perot travaillant par transmission.

A des franges-objets de finesse $\mathcal{F}$, l'objectif fait correspondre une image I de finesse $\mathcal{F}'$ fonction de son ouverture numérique, des aberrations, du facteur de réflexion R et de l'angle des miroirs. Agissant comme sélecteur-atténuateur d'ondes, il affecte chaque faisceau d'un coefficient ε_m, fonction, en l'absence d'aberrations, de l'aire normalisée de l'intersection d'un cercle C de diamètre $AB = 2r$ et d'une ellipse E_m, de diamètres $a_m = 2r$ et $b_m = 2r/\cos 2m\theta$, de centre O'_m distant du centre O du cercle (*fig.* 2) de

$$OO'_m = \operatorname{tg} 2m\theta \left[f + e\cos\theta \sum_{k=1}^{m} \frac{1}{\cos k\theta} \, \frac{1}{\cos (k-1)\theta} \right];$$

$$\varepsilon_m = \varphi\left(\frac{A_{C\cap E_m}}{A_{E_m}}\right).$$

Dans ces expressions, f représente la frontale de l'objectif, e est l'épaisseur, suivant l'axe, du coin d'air défini par M_0 et M_1, l'indice m caractérise le rayon réfléchi d'ordre m :

$$0 \leqq m \leqq m_c, \qquad \text{où} \quad m_c = \frac{1}{2\theta} \operatorname{arc\,tg} \frac{2r}{f} \quad \text{est l'ordre de coupure.}$$

La finesse des franges observées augmente avec le nombre de faisceaux transmis par l'objectif : on a donc intérêt à réaliser un angle θ le plus faible possible.

Pour la suite du développement, nous supposerons $\varepsilon_m = 1$ pour toute valeur de m : dans le plan image, la répartition des intensités sera donnée par la fonction d'Airy.

La figure 3 montre clairement qu'un amoindrissement convenable ou la suppression de R_0, par introduction dans le plan focal de l'objectif O d'une lame L, rend identiques les répartitions des amplitudes réfléchies et transmises. Ceci peut également se montrer par des considérations sur

les expressions donnant les amplitudes résultantes :

$$A_t = t_1 t_2 \sum_{n=0}^{\infty} r_1^n r_2^n e^{j.2\pi\frac{\Delta}{\lambda}}$$

et

$$A_r = r_1 + t_1^2 r_2 e^{j.2\pi\frac{\Delta}{\lambda}} \sum_{m=0}^{\infty} r_1^m r_2^m e^{j.2\pi m\frac{\Delta}{\lambda}}.$$

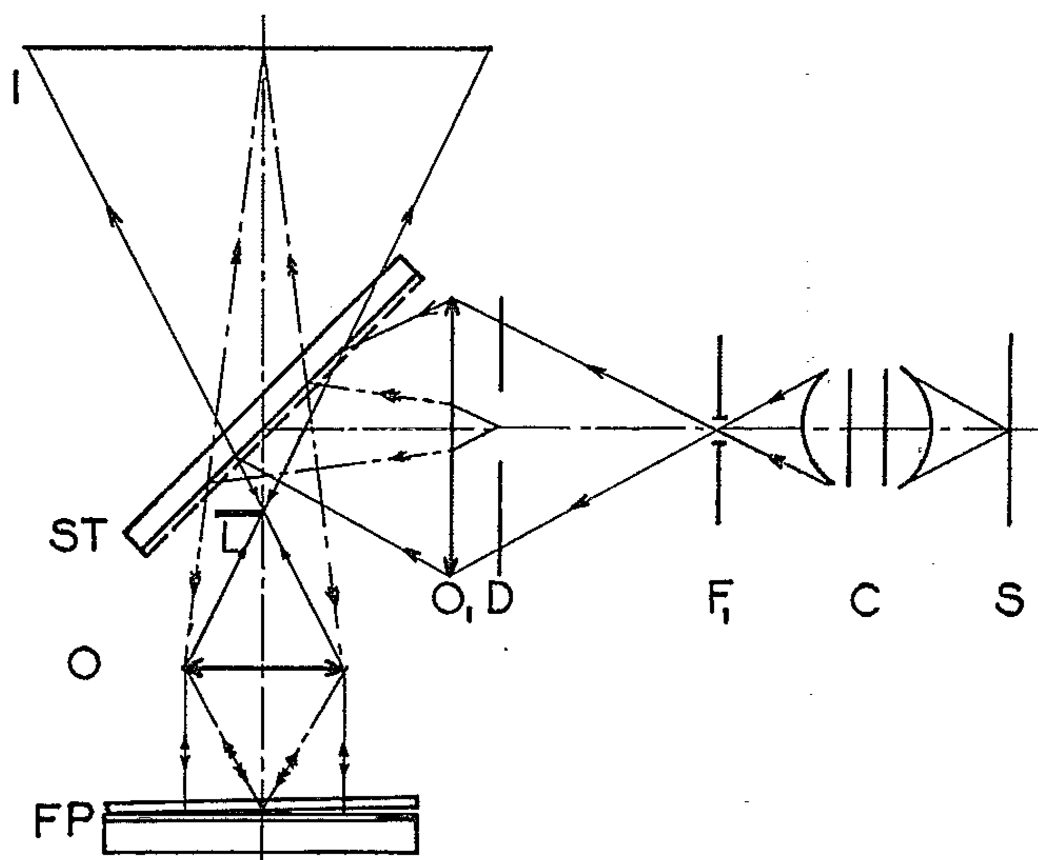


Fig. 1. — Schéma optique du dispositif.

S, source Hg Boll; C, condenseur; F_1, fente d'ouverture; D, diaphragme de champ; O_1, objectif de l'illuminateur vertical; ST, séparatrice semi-transparente; O, objectif de microscope; F. P., Fabry-Perot; L, lame du sélecteur d'ondes; I, image de F. P. et micromètre oculaire ou récepteur.

En l'absence d'absorption $I_r = 1 - I_t$ et l'on observe par réflexion des franges sombres sur fond clair (*fig.* 4*a*). La suppression du terme r_1 nous conduit à

$$A_{r_1} = \left(\frac{t_1 r_2}{t_2} e^{j.2\pi\frac{\Delta}{\lambda}}\right) A_t.$$

La multiplication de r_1 par $(t_1^2/r_1^2)\, e^{j.2k\pi}$ donne

$$A_{r_2} = \left(\frac{t_1}{r_1 t_2} e^{j.2\pi\frac{\Delta}{\lambda}}\right) A_t.$$

Dans les deux cas, les franges observées se détachent en clair sur fond sombre (*fig.* 4*b*) comme des franges par transmission. L'inversion de contraste s'accompagne d'une disparition de la lumière parasite, donc d'un gain de visibilité. Elle n'affecte que très faiblement la finesse et permet une précision de 5/10 000 sur la mesure visuelle d'une épaisseur

de 1 μ. Un récepteur électronique peut également être utilisé de façon valable pour l'enregistrement automatique des variations d'épaisseurs, ou le tracé de courbes de niveaux. Le champ image est par ailleurs uniformément éclairé.

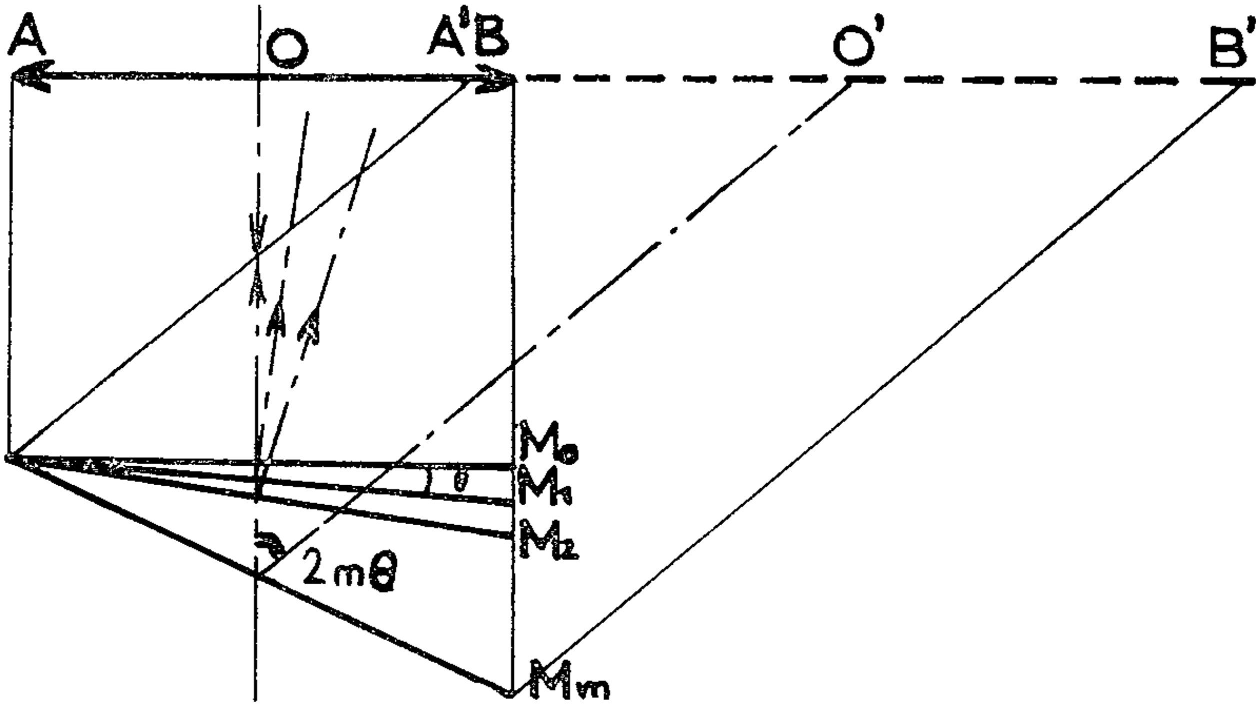


Fig. 2.

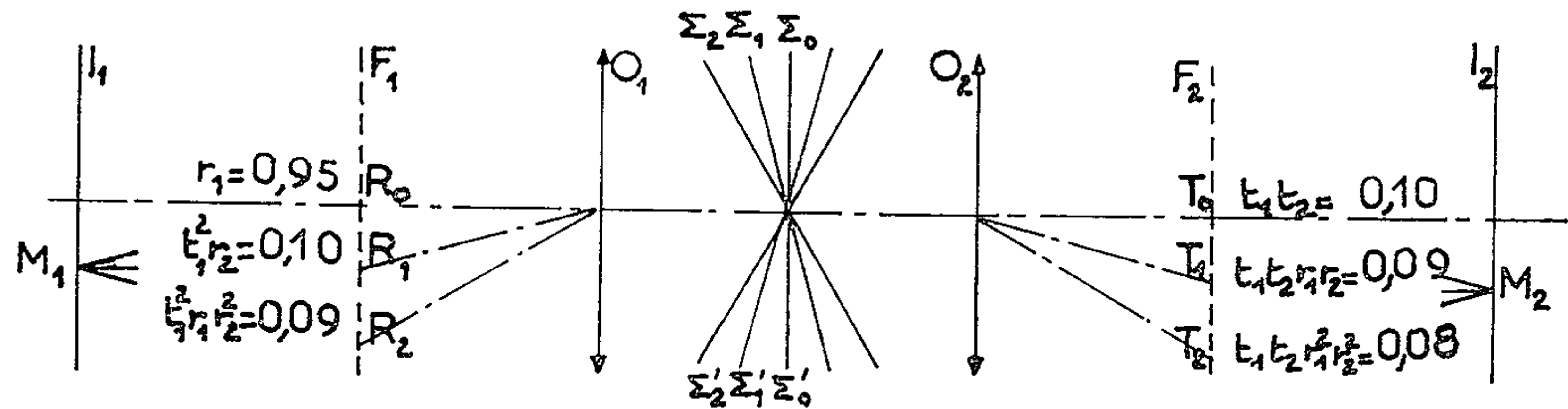


Fig. 3.

O_1, objectif servant à l'observation par réflexion des franges localisées en F. P.; O_2, objectif permettant l'observation par transmission; F_1 et F_2, plans focaux de O_1 et O_2; $\Sigma_0, \ldots, \Sigma_n$, ondes réfléchies par F. P., convergeant en $R_0, \ldots, R_n$ et interférant en I_1; $\Sigma'_0, \ldots, \Sigma'_n$, ondes transmises par F. P., convergeant en $T_0, \ldots, T_n$ et interférant en I_2.

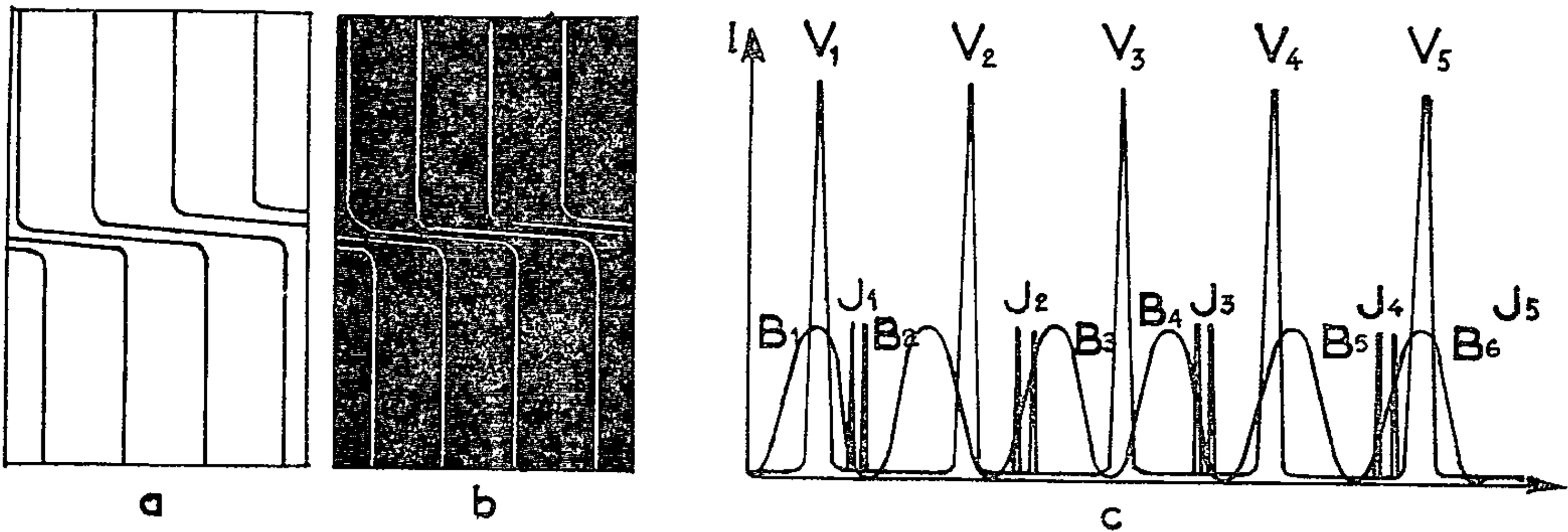


Fig. 4.

Fig. 4 *a*, 4 *b* et 4 *c*.
V_1, V_5, franges blanches; V_2, V_3, V_4, franges vertes;
$J_1, \ldots, J_4$, doublets jaunes; $B_1, \ldots, B_6$, franges bleues.

Le miroir supérieur, réalisé par empilement de couches diélectriques d'épaisseurs optiques constantes, transmet $\lambda_B = 4358$ Å à 85 %, $\lambda_V = 5461$ Å à 10 %, $\lambda_J = 5770$ et 5791 Å à 5 %. L'égalité $5\lambda_B \simeq 4\lambda_V$ entraîne la superposition de deux phénomènes interférentiels (*fig.* 4 *c*), les franges correspondant aux coïncidences vert-bleu prenant une coloration blanche. La présence de franges blanches et des doublets jaunes permet, sans ambiguïté, de trouver la correspondance des franges des deux zones du champ et de mesurer toute épaisseur comprise entre 10 Å et 10 μ.

Dans le cas de très faibles dénivellations, il est intéressant de multiplier par k le rapport décalage sur interfrange, par sélection multiple d'ondes : on transmet les faisceaux d'ordres k, $2k$, ..., nk, en cachant périodiquement $(k-1)$ foyers successifs. L'intensité, le contraste et la finesse sont réduits :

$$\frac{\mathrm{I}m_{k-1}}{\mathrm{I}m_0} = \left(\frac{1-\mathrm{R}}{1-\mathrm{R}^k}\right)^2 \quad \text{et} \quad \frac{\mathrm{C}_{k-1}}{\mathrm{C}_0} = \frac{\mathrm{R}^k}{\mathrm{R}}\left(\frac{1+\mathrm{R}}{1+\mathrm{R}^k}\right)^2,$$

mais ce procédé doit pouvoir permettre de détecter des couches bi-atomiques voire mono-atomiques.

Un déphasage de π entre deux ondes successives provoque un déplacement sans altération des franges. Tous ces résultats sont naturellement conservés qualitativement lorsque $\varepsilon_m < 1$.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(*Laboratoire de Traitements de Surfaces, Institut d'Optique, 3-5, boulevard Pasteur, Paris, 15e.*)

MAGNÉTOOPTIQUE. — *Dispersion rotatoire magnétique de quelques lanthanides à 25°C.* Note (*) de M. **Bernard Briat**, présentée par M. René Lucas.

A l'aide d'un spectropolarimètre enregistreur, nous avons mis en évidence une structure fine dans le spectre de dispersion rotatoire magnétique de plusieurs ions de la série des lanthanides (Pr^{3+}, Nd^{3+}, Dy^{3+}) en solution aqueuse à 25°C. Nous montrons l'existence dans ces spectres de contributions de type « diamagnétique » et « paramagnétique » et nous suggérons une application analytique.

Le paramagnétisme et la spectroscopie des ions M^{3+} de la série des lanthanides ont été très étudiés. Les propriétés particulières de ces ions proviennent du fait que les électrons $4f$ sont bien protégés des influences extérieures par des sous-couches plus externes.

Leur spectre de dispersion rotatoire magnétique (D. R. M.) est extrêmement riche en informations ([1]). C'est pourquoi nous avons étudié la D. R. M. de ces éléments en solution aqueuse, à température ordinaire, au voisinage immédiat de leurs bandes d'absorption. L'appareil précédemment décrit ([2]) permet en effet de mettre en évidence des variations de rotation aussi petites que 10^{-3} dg entre 3 000 et 6 000 Å.

Afin de poursuivre l'étude des lanthanides dans des conditions encore meilleures, nous avons apporté une amélioration au spectropolarimètre : un dispositif électronique permet maintenant l'enregistrement des spectres.

Les premiers résultats obtenus concernent les ions Pr^{3+}, Nd^{3+} et Dy^{3+}.

Conditions expérimentales. — Nous avons utilisé des échantillons dont la haute pureté a été soigneusement contrôlée. M. Loriers nous a préparé des sels garantis à mieux que 99,9 %, par échange d'ions dans le Laboratoire des terres rares du C. N. R. S. à Bellevue.

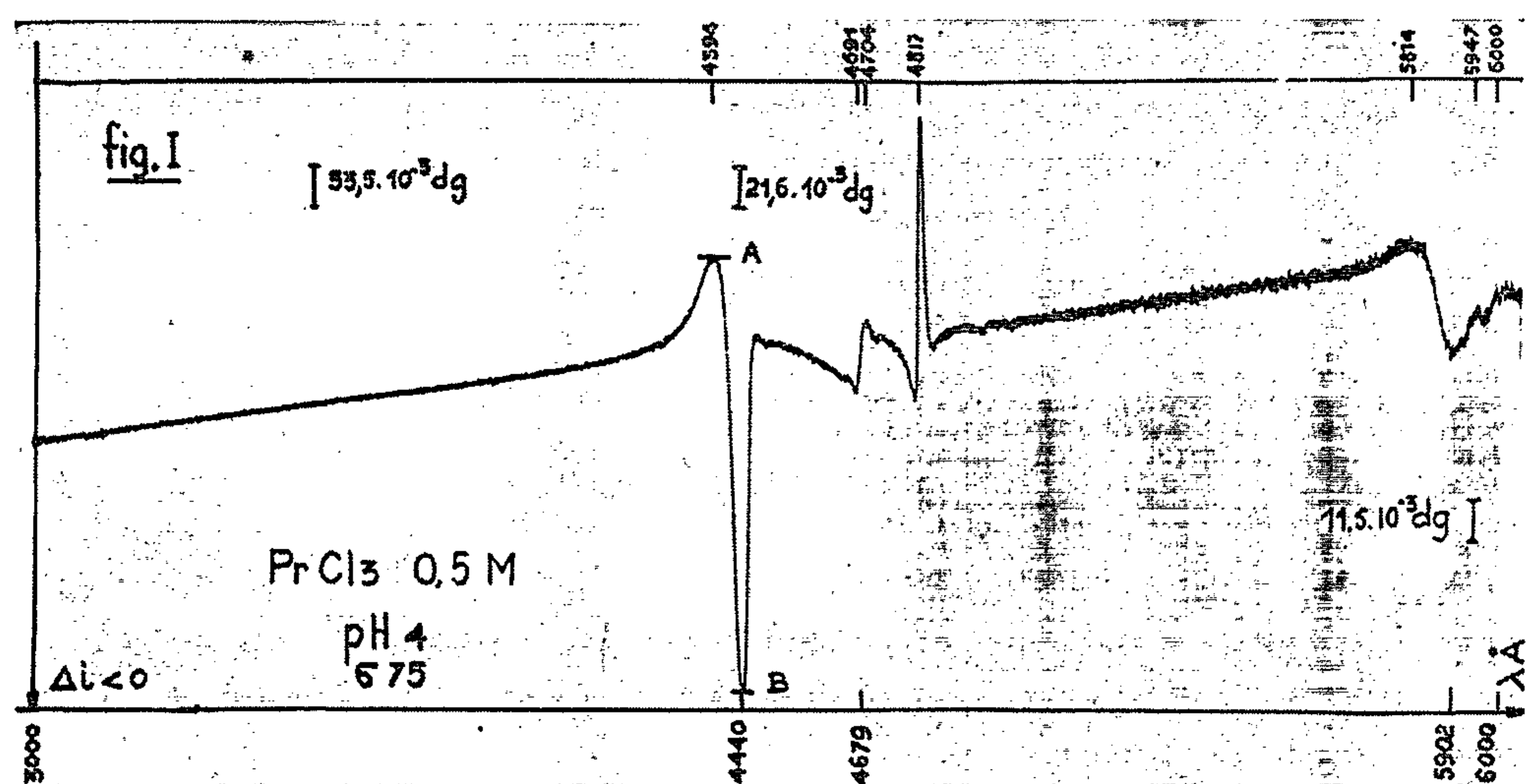
Grâce à l'enregistrement automatique, le travail qui nécessitait une journée peut maintenant être effectué en 1 h, avec une certitude beaucoup plus grande quant à la forme des spectres; 6 mn suffisent pour déterminer les régions spectrales les plus intéressantes. La sensibilité demeure de l'ordre de $0{,}5.10^{-3}$ dg entre 3 000 et 6 000 Å.

Présentation des résultats. — Rappelons brièvement le principe d'une mesure. Nous compensons manuellement ou automatiquement l'angle de rotation du solvant ou de la solution par une rotation égale et de signe opposé. Cette compensation se fait par effet Faraday en plaçant une cuve remplie d'eau dans un solénoïde alimenté par un courant i. Ainsi, la mesure d'un angle α est-elle remplacée par la détermination ou l'enregistrement du courant i (i_0 pour le solvant et i_1 pour la solution).

En fait la fonction $[\Lambda](\lambda)$ ([3]) peut se représenter ainsi :

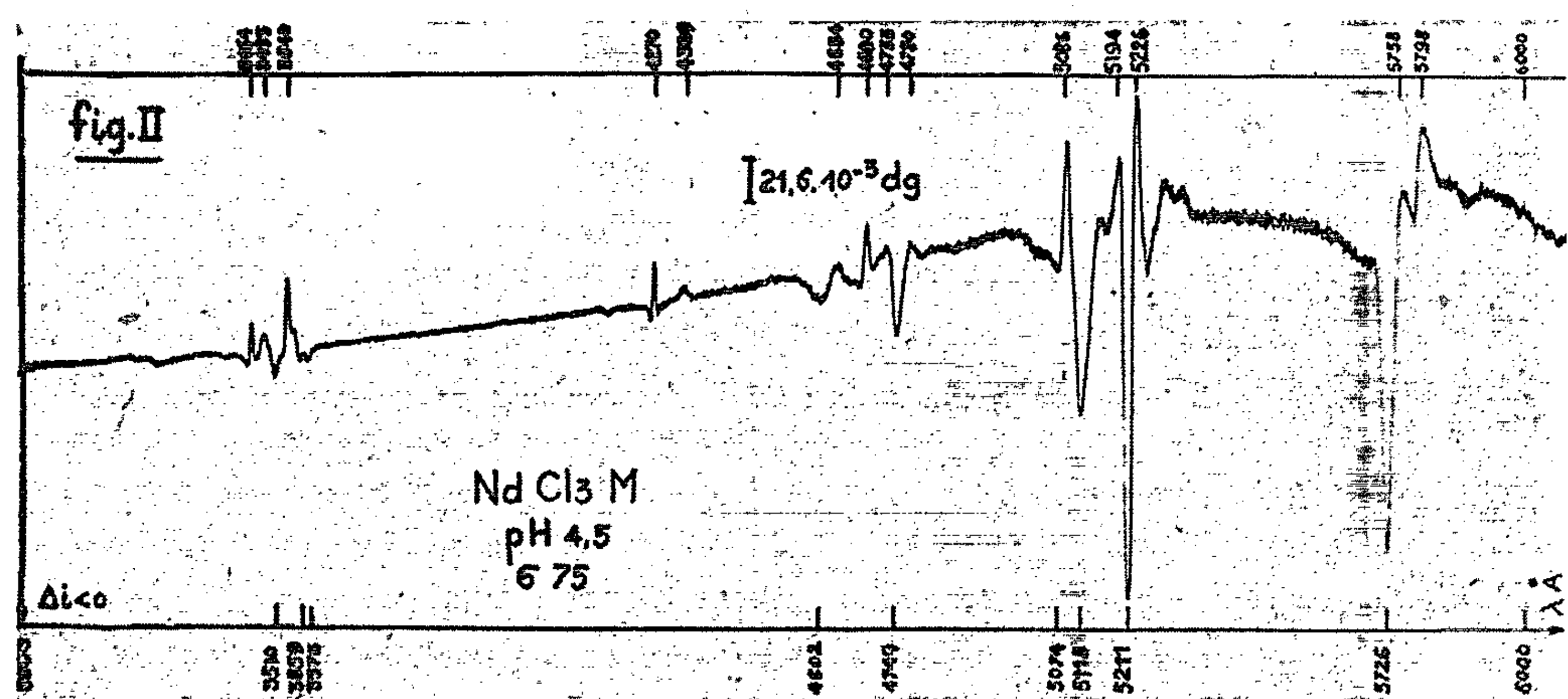
$$[\Lambda](\lambda) = A(\lambda) + B(\lambda)\, i_1(\lambda),$$

où $A(\lambda)$ et $B(\lambda)$ sont des fonctions monotones de la longueur d'onde. Les extrémums de $[A](\lambda)$ présentent donc la même allure que ceux de $i_1(\lambda)$ En outre, dans le cas particulier des lanthanides, les fonctions $A(\lambda)$ et $B(\lambda)$ sont pratiquement constantes dans les petits domaines de longueur d'onde considérés. Les variations de $i_1(\lambda)$ reproduisent alors fidèlement les variations de $[A](\lambda)$, ce qui justifie la présentation des spectres $[i_1 = f(\lambda)]$.



Sur chaque spectre, nous avons noté la molalité, le pH et la sensibilité du dispositif de détection du courant.

Spectres des ions M^{3+} (*fig.* 1, 2 et 3). — Nous avons enregistré les spectres de trois chlorures (Pr^{3+}, Nd^{3+}, Dy^{3+}) en milieu faiblement acide et de

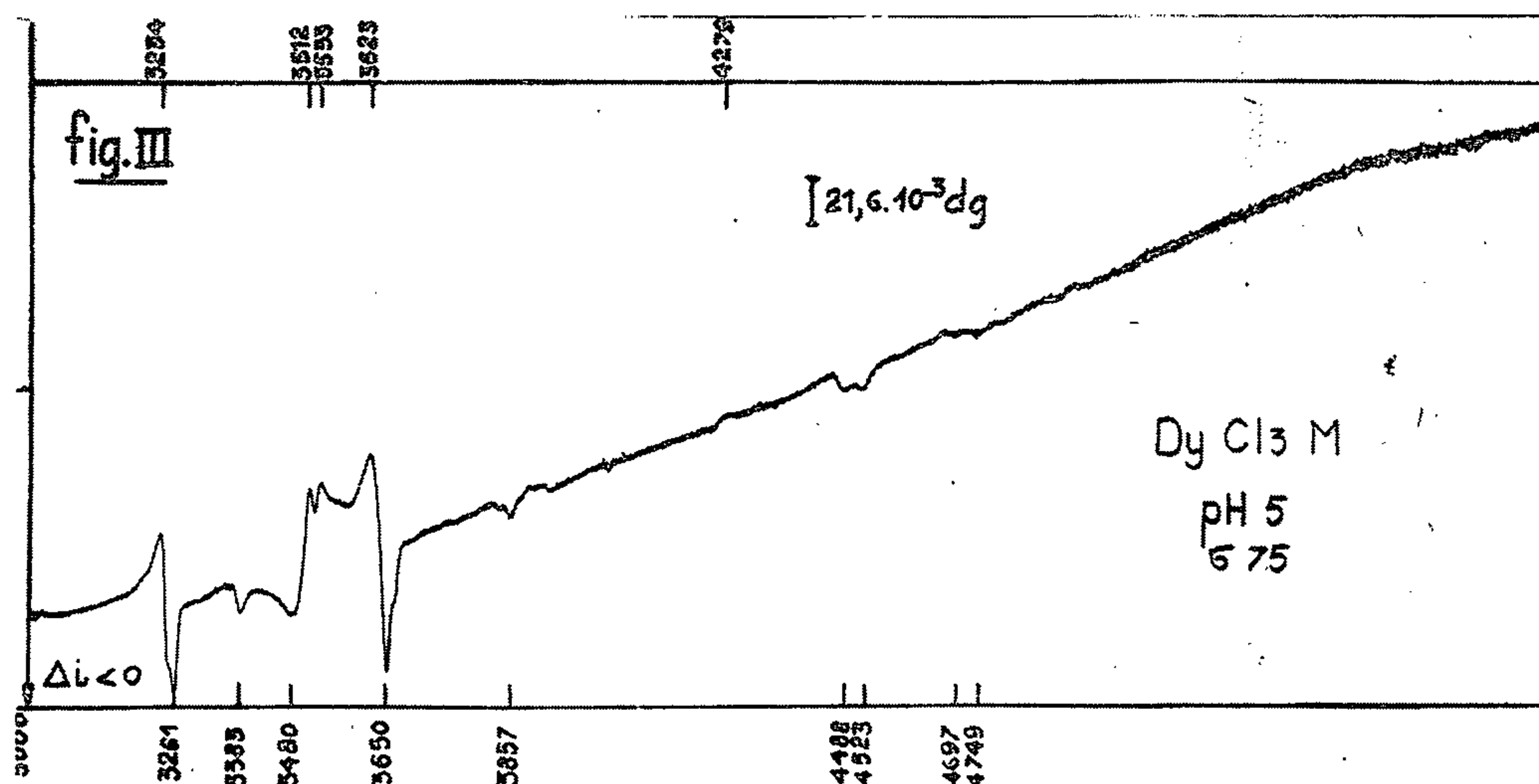


deux nitrates (Pr^{3+}, et Nd^{3+}) en milieu très acide, avec une bande passante constante de 6,4 Å, entre 3 000 et 6 000 Å. Nous avons obtenu un résultat attendu : le spectre de D. R. M. d'un ion de la série des lanthanides, ne dépend pas de l'environnement anionique ni du pH du milieu.

L'examen des trois spectres conduit aux conclusions suivantes :

— Le pouvoir rotatoire magnétique spécifique [Λ] des ions étudiés est négatif dans tous les cas et ceci dans tout le domaine spectral considéré. De plus, [Λ] présente des extrémums au voisinage immédiat du centre des bandes d'absorption. Soulignons que la D. R. M. est beaucoup plus riche en informations que le spectre d'absorption puisqu'il existe des extrémums de part et d'autre du fond continu et que les variations de pente des courbes sont mieux mises en évidence.

— Dans le spectre de l'ion Nd^{3+} pris comme exemple, nous avons relevé des formes de type « diamagnétique » (vers 4 270 et 4 749 Å) et des formes



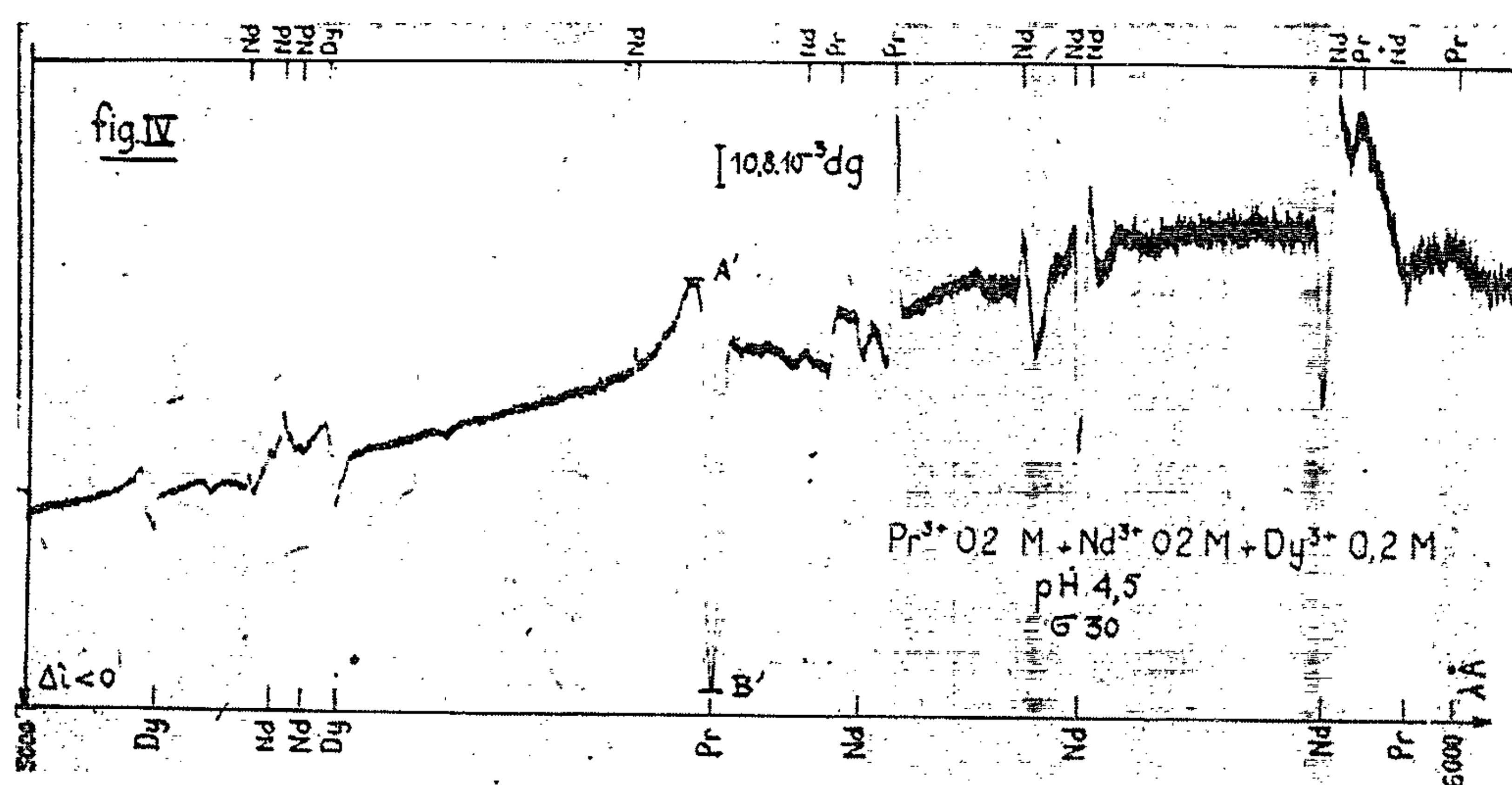
de type « paramagnétique » (vers 4 618 Å). Dans la plupart des cas, [Λ] est vraisemblablement la superposition d'une composante diamagnétique et d'une composante paramagnétique ([4]). Il serait très intéressant de pouvoir étudier l'influence de variations de température sur la forme et l'amplitude de chacun des « effets Cotton » observés.

— Dans le même ordre d'idées, nous avons comparé les résultats obtenus à 25°C à ceux qui ont été obtenus récemment pour des cristaux de fluorine dopés par l'ion Nd^{3+}, à la température de l'hélium liquide ([5]). Les spectres obtenus à basse température sont plus fins qu'à la température ordinaire (c'est également le cas en absorption); toutefois, il existe des analogies entre les deux séries de mesure, particulièrement dans les régions voisines de 4 263 et 5 208 Å.

Application analytique. — Dans le spectre d'un mélange en quantités égales (0,2 M en chaque constituant) des trois chlorures (*fig.* 4), chaque élément se comporte comme s'il était seul. On retrouve en effet dans le spectre de la figure 4, tous les extrémums des ions considérés séparément. Soulignons le fait que l'existence simultanée d' « effets Cotton » positifs

et négatifs, confère à la D. R. M. un avantage sur les méthodes usuelles d'analyse qualitative.

En utilisant plusieurs solutions de Pr^{3+}, on montre que les distances telles que AB (*fig.* 1) sont proportionnelles à la concentration; ceci prouve que la loi d'additivité de Verdet est bien suivie dans le domaine de concentrations choisi ($c \leqq 0,5$ M).



Nous avons déterminé la plus petite quantité de Pr^{3+} décelable en solution, seul ou en présence de deux autres ions; elle est actuellement de l'ordre de 10^{-3} M.

En conclusion, nous pensons que la D. R. M. peut se révéler comme étant bien adaptée au contrôle qualitatif et quantitatif de la séparation des terres rares par échange d'ions.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) G. J. Elias, *Ann. Physik*, 35, 1911, p. 299.

(2) B. Briat, M. Billardon et J. Badoz, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3440.

(3) [Λ], pouvoir rotatoire magnétique spécifique du soluté.

(4) J. H. Van Vleck, *Electric and Magnetic susceptibilities*, Oxford Press, 1932, p. 367.

(5) Y. R. Shen et N. Bloembergen, *Phys. Rev.*, 133, 1964, p. 515.

(*Laboratoire d'Optique physique de l'École de Physique et Chimie industrielles, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur les pics de frottement interne dans un alliage de niobium à 4,8 % de titane.* Note (*) de MM. **Georges Vidal** et **Hervé Bibring**, transmise par M. Robert Mazet.

Un alliage de niobium à 4,8 % de titane présente, à une fréquence de 0,6 Hz, des maximums de frottement interne dû à l'oxygène à 100°C et dû à l'azote à 340°C alors que ces points respectifs se situent à 150 et à 285°C dans le niobium non allié.

Dans un métal cubique centré, tel que le niobium, les atomes interstitiels dissous occupent le centre des faces et le milieu des arêtes du cube élémentaire. On sait que, selon l'hypothèse de Snoek ([1]), ces atomes peuvent, sous l'action de déformations du réseau, se déplacer entre ces positions en provoquant ainsi des déformations anélastiques qui ont pour effet de déterminer l'apparition de maximums, ou pics, de frottement interne dans les courbes de variation du décrément logarithmique à fréquence constante en fonction de la température. Les travaux de Ang ([2]) ont mis en évidence que le niobium contenant de l'oxygène présente, à une fréquence voisine de 1 Hz, un pic caractéristique à une température d'environ 150°C et que le niobium contenant de l'azote présente, dans les mêmes conditions, un pic caractéristique à une température d'environ 300°C. Comme de semblables pics existent pour le fer contenant des atomes interstitiels de carbone ou d'azote et comme, notamment d'après Collette ([3]), l'addition d'atomes substitutionnels modifie, dans ce cas, la température des pics, nous avons pensé qu'il en est de même dans le cas du niobium allié avec le titane. C'est bien ce qui a lieu : la présente Note précise les modifications que l'addition de 4,8 % de titane au niobium provoque sur la localisation des pics d'oxygène et d'azote.

Les essais ont été réalisés sur un pendule de torsion dont la fréquence est voisine de 1 Hz et dont l'éprouvette, contenue dans un four, possède la forme d'une lame aux dimensions utiles de $50 \times 5 \times 0,5$ mm.

1. *Modification du pic de l'oxygène.* — Sur une même éprouvette en niobium à 4,8 % de titane qui a subi une contamination croissante en oxygène, on a déterminé, entre chaque oxydation ménagée, la courbe de variation du décrément logarithmique δ en fonction de la température d'essai; la contamination en oxygène croît lorsqu'on passe de l'état A à l'état B et de l'état B à l'état C. L'état A consiste en un recuit durant 1 h à 1200°C sous un vide dynamique de 10^{-5} mm de mercure dans une enceinte comprenant un piège à azote liquide. L'état B comprend un recuit supplémentaire identique, mais sans piège. L'état C consiste en l'état B avec, en outre, une oxydation à 500°C durant 1 h dans l'air suivie d'un recuit

de diffusion sous vide à 1200°C. La figure 1 indique les résultats : on constate, à la température de 100°C pour une fréquence de 0,6 Hz, l'existence d'un pic dont la hauteur croît avec la contamination en oxygène. Le pic à 100°C est donc caractéristique de l'oxygène en dissolution. Ainsi, l'addition de 4,8 % de titane au niobium provoque une diminution de la température du pic de l'oxygène qui se situe, pour 0,6 Hz, à 100°C au lieu de 150°C pour le niobium non allié.

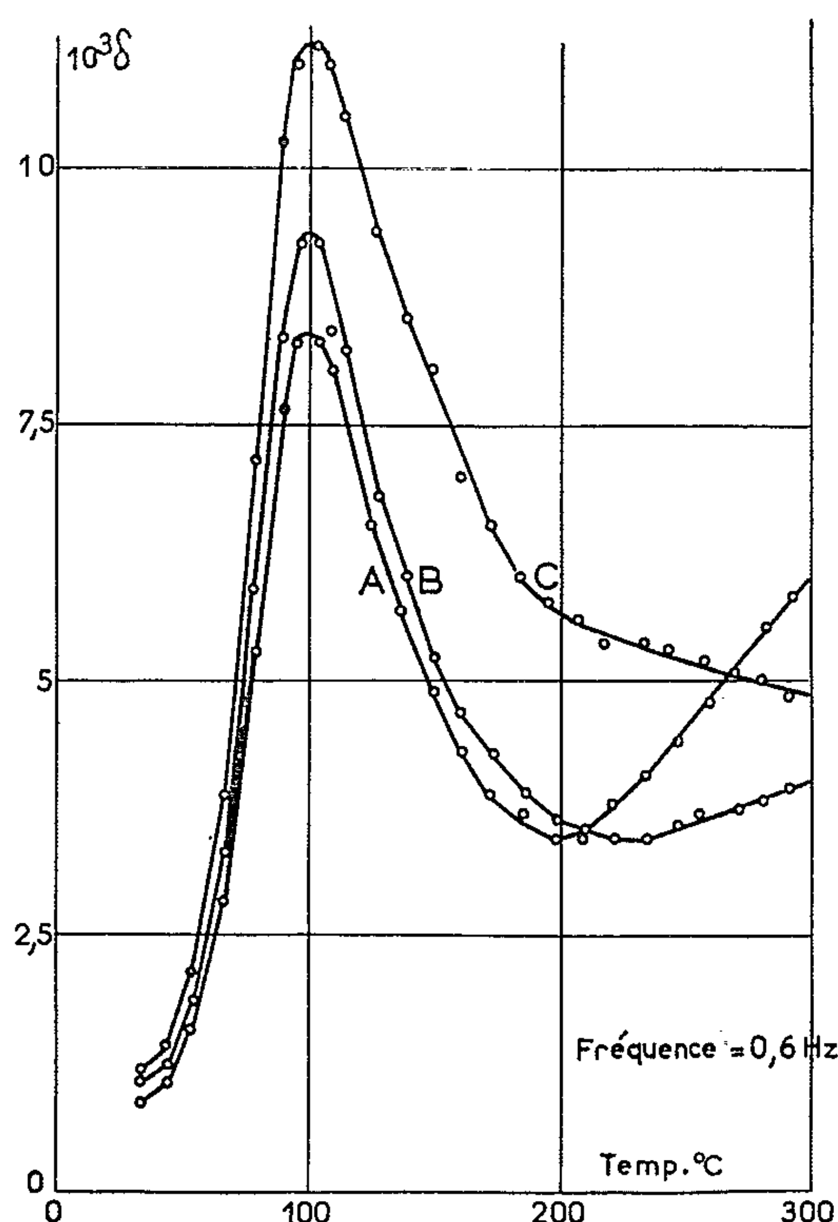


Fig. 1.

On a mesuré la chaleur d'activation Q pour la diffusion de l'oxygène dans cet alliage par la méthode classique qui consiste à déterminer respectivement les températures absolues des pics T_1 et T_2 à deux fréquences f_1 et f_2 et à calculer Q suivant la formule

$$Q = R \frac{\log_e\left(\frac{f_2}{f_1}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}.$$

Dans le cas envisagé, on a trouvé respectivement 366 et 381°K pour des fréquences de 0,35 et 1,26 Hz. La chaleur d'activation Q calculée à partir de ces valeurs est de 23 900 cal/mol, soit sensiblement inférieure à la valeur relative au niobium non allié, 25 700 cal/mol.

Si l'on compare la forme réelle du pic à la forme théorique donnée par l'équation

$$\frac{\delta}{\delta_M} = \frac{1}{\mathrm{ch}\left[\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_M}\right)\right]},$$

où δ_M est la valeur maximale du décrément à la température absolue du pic T_M, on constate que le pic réel est nettement plus large que le pic théorique et que, par conséquent, le phénomène ne correspond pas à un seul temps de relaxation.

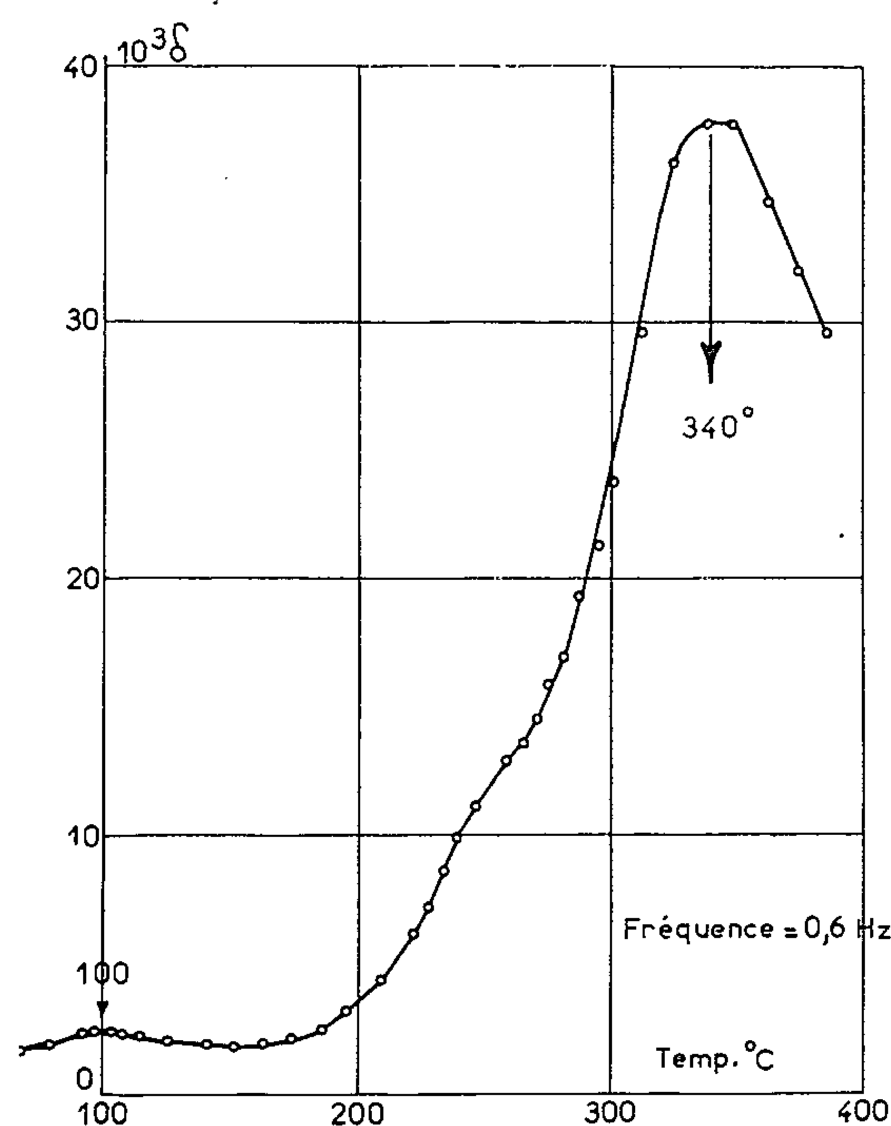


Fig. 2.

2. *Modification du pic de l'azote.* — Une éprouvette en niobium à 4,8 % de titane a subi une nitruration consistant en un maintien de 1 h à 1200°C sous un courant d'azote. Le traitement fait apparaître un pic à 340°C dans la courbe décrément-température (*fig.* 2). On constate ainsi que l'addition de 4,8 % de titane au niobium a pour effet d'accroître, de 285 à 340°C, la température du pic de l'azote.

En conclusion, l'addition de 4,8 % de titane au niobium diminue la température du pic de l'oxygène et accroît celle du pic de l'azote. D'une part, la disparition des pics normaux indique que les atomes interstitiels d'oxygène ou d'azote graviteraient préférentiellement autour des atomes de titane. D'autre part, si l'on admet avec Fast [4] que la température du pic est diminuée lorsque les atomes interstitiels sont à proximité des paires d'atomes de substitution et augmentée lorsqu'ils sont au voisinage

des atomes isolés de substitution, on peut expliquer les phénomènes observés par l'hypothèse que l'oxygène graviterait autour des paires d'atomes de titane et que l'azote graviterait autour des atomes isolés de titane.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) J. L. SNOEK, *Physica*, 8, 1941, p. 711.
(2) C. Y. ANG, *Acta Met.*, 1, 1953, p. 123.
(3) G. COLLETTE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2017.
(4) J. D. FAST, *Le frottement interne des métaux*, I.R.S.I.D., 1960, p. 9.

(*Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales, Chatillon-sous-Bagneux, Seine.*)

MÉCANIQUE CORPUSCULAIRE. — *Premières mesures de la grandeur de l'effet inertial de spin expérimentalement mis en évidence sur corps d'épreuve ferromagnétique.* Note (*) de M. **Charles Goillot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Une Note précédente (1) a fait état de la mise en évidence expérimentale d'un phénomène nouveau prévu par la théorie de l'effet inertial de spin (EIS) (2). Répétée de nombreuses fois avec des conditions diverses des réglages depuis la première série d'observations qualitatives d'août 1964, l'expérience a toujours fourni les mêmes résultats concordants, confirmant l'existence de cet effet non classique.

Deux séries d'expériences effectuées les 27-28 octobre et 23-24 décembre 1964 ont été plus particulièrement organisées pour mesurer l'amplitude de l'oscillation du corps d'épreuve (CE) mû par EIS.

Dispositif expérimental. — Le CE et le dispositif expérimental sont les mêmes que ceux avec lesquels ont été faites les premières expériences (1). La figure 1 fournit la géométrie du CE et la figure 2 montre schématiquement l'essentiel du montage utilisé.

A l'aide d'une bobine extérieure B, il est possible de créer des impulsions de champ d'excitation magnétique dans le volume du CE et de provoquer ainsi sa mise en oscillation. Le tracé de l'amplitude A de cette oscillation en régime permanent, en fonction de la fréquence de récurrence $\nu \equiv 1/T$ de ces impulsions permet de tracer la courbe de résonance de la suspension et d'en connaître les caractéristiques mécaniques essentielles : fréquence de résonance ν_0 et coefficient de qualité Q. Cet étalonnage effectué, la bobine B est éloignée. La période de récurrence $T_0 \equiv 1/\nu_0$ est conservée pour la commande de l'aimantation du CE dont les déplacements sont amplifiés Q fois.

Suivant une technique proche de celle utilisée dans la commande magnétique des « tores de mémoire », l'aimantation du CE est maintenant commandée à l'aide d'impulsions de courant alternativement + et — envoyées dans le fil axial *f* (*fig.* 1 et 2). La durée τ de ces impulsions est très courte devant T_0 : $\tau/T_0 \simeq 10^{-3}$.

La translation des franges dans le champ d'interférence traduit la translation verticale $A \sin \omega t$ du CE (la translation parallèlement à l'axe *z* étant le degré de liberté préférentiel de la suspension). De la mesure en fraction d'interfrange de cette translation des franges, on déduit l'amplitude A du déplacement du CE en fraction de $\lambda/2$. Dans les présentes observations λ est la raie verte du mercure. L'observation des franges par micromètre oculaire a permis de mesurer leur translation lorsque celle-ci était inférieure au demi-interfrange.

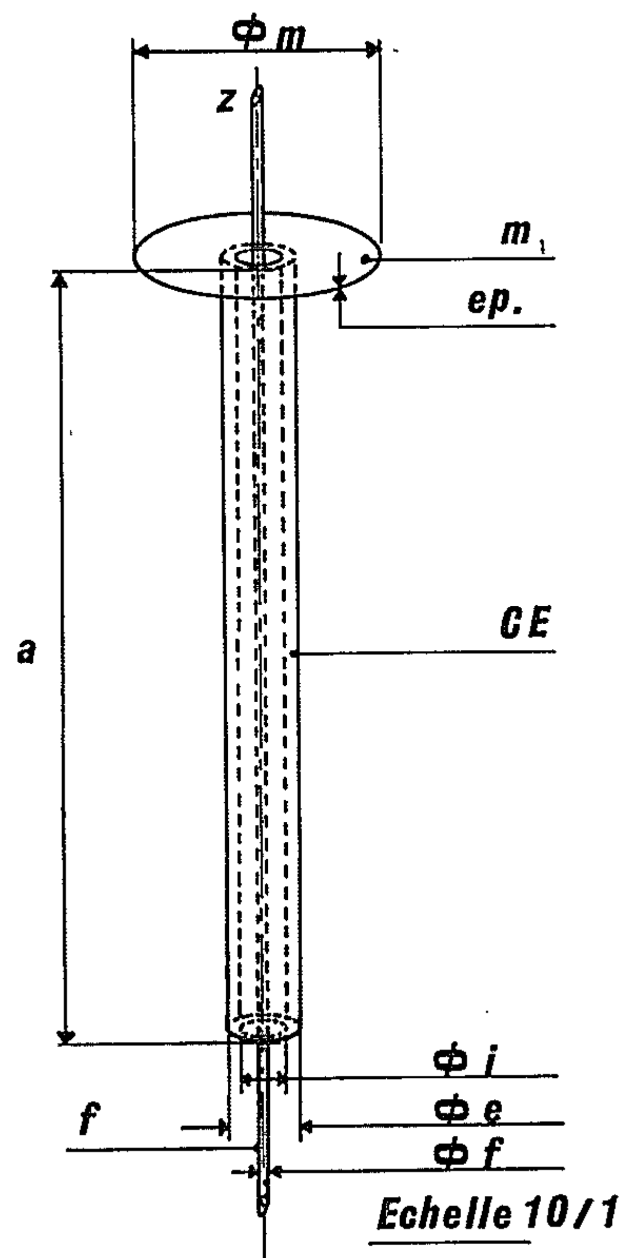


Fig. 1.

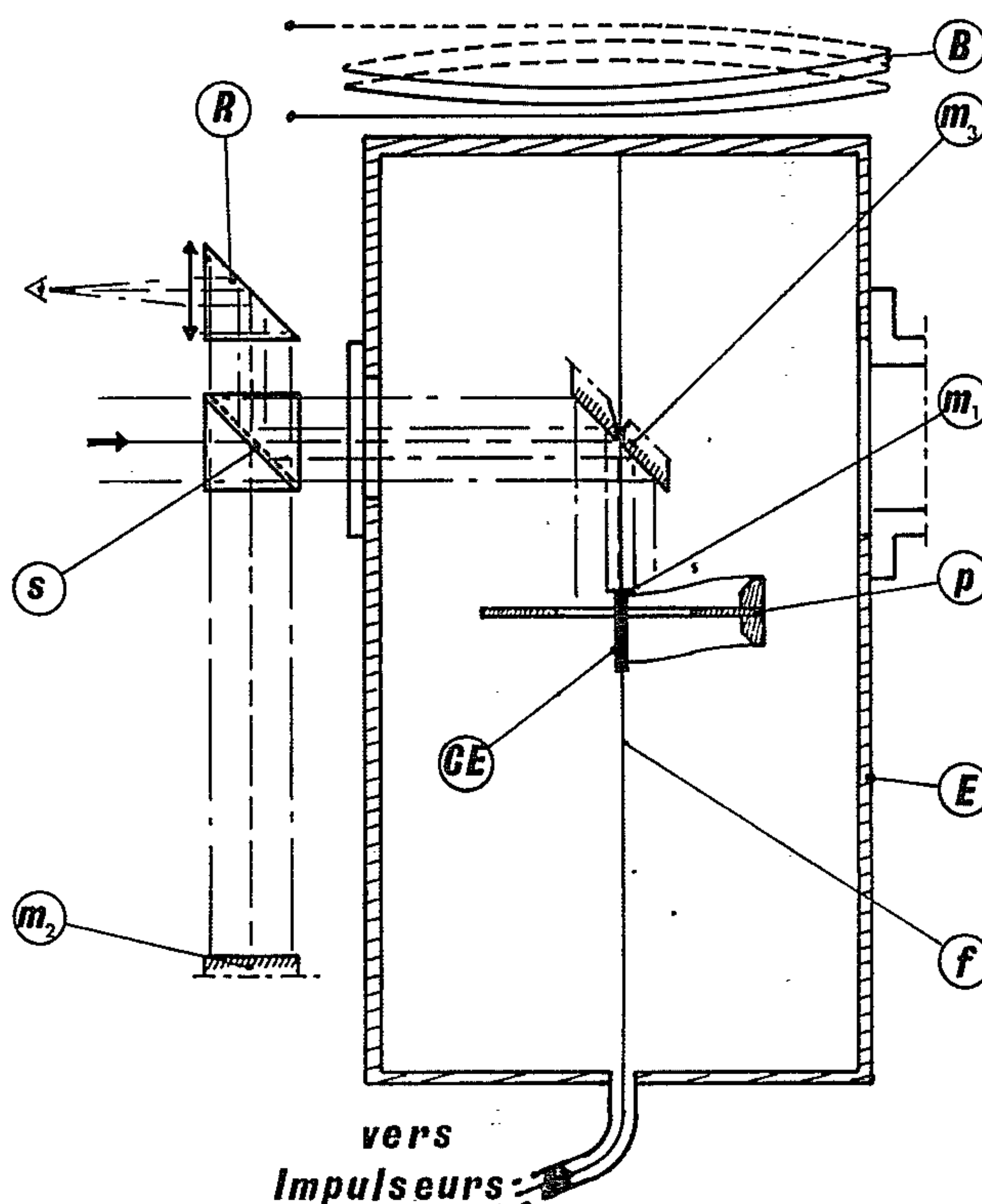


Fig. 2.

Fig. 1. — Corps d'épreuve ([5]) en « Vacoflux 50 » ([4]) pourvu de son miroir interférométrique m et traversé par le fil d'aimantation f (cotes en millimètres).

$\varnothing_i$ = 0,90 (diamètre intérieur)
$\varnothing_e$ = 1,10 (diamètre extérieur)
a = 15,5 (longueur)
} CE (tolérance sur les Ø et leur coaxialité : $\pm 2.10^{-3}$).

$\varnothing_m$ = 5 (diamètre extérieur)
ép. = 0,1 (épaisseur)
} m_1 (miroir plan face avant à couches multidiélectriques).

$\varnothing_f$ = 0,20 (diamètre du fil d'argent)

Excentricité fil-CE < 0,01 mm.

Fig. 2. — Schéma du dispositif expérimental (sans échelle).

CE, corps d'épreuve;

p, ensemble de la suspension à quatre fibres de quartz travaillant en flexion. Les deux fibres non figurées (éliminées par la coupe) sont dans un plan perpendiculaire au plan de figure;

f, fil axial d'argent créant le champ d'excitation magnétique impulsionnel;

E, enceinte coaxiale cylindrique assurant la fermeture du circuit électrique et permettant le fonctionnement sous vide;

m_1, miroir solidaire du CE
m_3, miroir fixe, de renvoi à 45°
s, séparatrice (prisme de Govi)
m_2, miroir de référence
R, prisme de renvoi et optique de sortie
} Interféromètre;

B, bobine d'excitation électromagnétique (explications dans le texte).

RÉSULTATS. — 1° *Prévus par la théorie* (²) : Rappelons qu'en fonction des grandeurs mesurables suivantes :

a, longueur du CE (*fig.* 1);

$b = (\varnothing_e - \varnothing_i)/2$, épaisseur de paroi du CE (*fig.* 1);

M, masse totale entraînée comprenant le CE et son miroir, la masse entrainée (soit les 33/140e de la masse totale) des fibres de suspension et les apports de résine destinés au collage rigide de l'ensemble (dont seule la masse ferromagnétique $M_0 = 41{,}35 . 10^{-3}$ g de CE est motrice);

T_0, période propre de l'équipage oscillant;

B_r, induction rémanente du CE. Une mesure balistique fournit $2\,B_r$ pour chaque passage d'impulsion;

Q, coefficient de surtension de la suspension;

l'amplitude A atteinte par le CE dans un mouvement d'oscillation harmonique est donnée par

$$A = Q\,\frac{ab}{M}\,T_0\,\frac{m}{e}\,\frac{B_r}{2\pi},$$

où $m/e = 5{,}7 . 10^{-8}$ est le rapport de la masse à la charge de l'électron en u. é. m. C. G. S.

Les valeurs de A calculées à l'aide de cette formule sont fournies plus loin et comparées aux valeurs expérimentales obtenues.

2° *Expérimentalement mesurées* ($\lambda = 0{,}5461\ \mu$; $M = 47{,}12 . 10^{-3}$g) :

	Expériences du 27-28 octobre.	Expériences du 23-24 décembre 1964.	Unité.
τ	75	45	10^{-6} s
T_0	78,352	78,339	10^{-3} s
Q	320	320	–
B_r	16 185	16 175	Gauss

Récurrence des impulsions + et —.	A (μ).	Récurrence des impulsions + et —.	A (μ).
$3\,T_0$	0,11	$5\,T_0$	0,091
$5\,T_0$	0,068	$7\,T_0$	0,055
$7\,T_0$	0,054	$15\,T_0$	0,0273

d'où l'on déduit l'amplitude A_0 lorsque la période de récurrence des impulsions de commande est égale à la période propre T_0 :

$$A_0 = 0{,}35 \pm 0{,}03 \quad \text{et} \quad 0{,}42 \pm 0{,}04\ \mu,$$

valeurs expérimentales qui, comparées aux valeurs théoriques calculées à partir de la formule fournie plus haut :

$$A = 12{,}11 \quad \text{et} \quad 12{,}10\ \mu$$

montre que l'EIS expérimental apparaît dans ces expériences sur le solide ferromagnétique environ 30 fois plus faible que la théorie (²) ne le prévoyait.

Il convient de remarquer que l'amplitude A_0 mesurée (environ 3/4 λ) est très supérieure à la discrimination (λ/20 dans l'état actuel) de l'appareil expérimental.

CONTRE-EXPÉRIENCES. — Lors de ces expériences ont été confirmés les précédents résultats (1) concernant l'absence d'artefact dans cette expérimentation. On met expérimentalement en évidence que si l'aimantation du CE est inversée à la période de récurrence $n T_0$, le CE n'entre en oscillation que si et seulement si n est un entier *impair*; il reste par contre immobile, soit quand n est un entier pair, soit quand les impulsions de courant sont toutes de même signe, quelle que soit alors leur période de récurrence.

Remarquons encore que les impulsions de courant utilisées au cours des deux séries d'expériences quantitatives sont de forme et de durée très différentes, étant issues d'étages amplificateurs équipés en sortie, soit de transistors lents (SFT 239) pour celle de 75 μs, soit de transistors rapides (2 N-1907) pour celle de 45 μs, sans que la valeur expérimentale A_0 de l'EIS en soit notablement affectée.

Les effets ainsi observés, complètement inexplicables par la mécanique et l'électromagnétisme classiques sont conformes aux prévisions de la théorie de l'EIS dont les travaux se poursuivent (3) pour rendre compte du facteur 1/30 qui apparaît lorsque cet effet est mis en évidence sur le corps solide ferromagnétique (6).

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) GOILLOT et COSTA DE BEAUREGARD, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1511.

(2) COSTA DE BEAUREGARD, *Cahiers de Phys.*, 16, 1962, p. 153-164; *Phys. Rev.*, 129, 1963, p. 466-471.

(3) COSTA DE BEAUREGARD, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 825.

(4) Alliage de haute pureté élaboré sous vide par la Vacuumschmelze A. G. Hanau, Allemagne fédérale.

(5) Pièce exécutée par « Le Prototype Mécanique », L'Étang-la-Ville (Seine-et-Oise).

(6) Les présents travaux ont été poursuivis sous contrat DGRST 63-FR-156.

(*Laboratoire expérimental de théories physiques de l'Observatoire du Parc-Saint-Maur, Saint-Maur-des-Fossés, Seine.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Raies d'électrons de conversion accompagnant la désintégration du tungstène* 177 *en tantale* 177. Note (*) de MM. **Bertrand Ader**, **Nils Perrin** et **Jacques Valentin**, présentée par M. Francis Perrin.

Mise en évidence et mesure de 47 transitions dans la désintégration par capture de ^{177}W et détermination des multipolarités de huit d'entre elles.

L'isotope 177 du tungstène (période 2,2 h) a été préparé par réaction (p, $5n$) sur du tantale naturel (pentoxyde ou métal) par des protons de 64 MeV dans le synchrocyclotron du laboratoire de Physique nucléaire d'Orsay. Le tungstène est séparé chimiquement de la cible par extraction à l'hexone en milieu fluorhydrique ([1]). Les sources sont déposées, soit sur un fil de platine de 1/10 mm de diamètre ([2]) pour les spectromètres à 180°, soit sur un disque de platine de 2 mm de diamètre pour le spectromètre axial ([3]). La comparaison des spectres γ tracés après séparation chimique d'une part, et après séparation isotopique dans le séparateur de masse du laboratoire d'Orsay d'autre part ([4]), permet d'identifier de façon certaine la masse de l'élément étudié.

Les spectromètres utilisés sont, soit du type β à 180° à champ homogène constant (aimants permanents) de 60, 180 et 360 gauss à détection par plaques photographiques, soit du type axial sans fer à champ uniforme variable et à détection par compteur à scintillations ([5]). Les spectres tracés avec ces deux types de spectromètres ont permis de caractériser 47 transitions par leurs électrons de conversion dont les énergies et les intensités sont groupées dans le tableau I. En outre, chaque fois que cela

Tableau I.

Énergies et intensités des raies de conversion.

Énergie des électrons (keV).	Couche de conversion.	Énergie de la transition (keV).	Énergie retenue.	Intensité. Spectromètre à 180°.	Intensité. Spectromètre axial.	Multipolarité de la transition.
19,38	L_{II}	30,52		270		
20,65	L_{III}	30,53		350		
27,98	M_{II}	30,45	30,50	60	-	E 2
28,28	M_{III}	30,48		70		
30,00	N	30,50		30		
58,76	L_I	70,44		175		
59,31	L_{II}	70,45		160	360	
60,58	L_{III}	70,46		160		
67,76	M_I	70,43	70,45	32		81 % M 1
67,99	M_{II}	70,46		32	100	+ 19 % E 2
68,25	M_{III}	70,45		32		
69,95	N	70,45		24	-	
70,30	O	70,37		5	-	

Énergie des électrons (keV).	Couche de conversion.	Énergie de la transition (keV).	Énergie retenue.	Intensité. Spectromètre à 180°.	Intensité. Spectromètre axial.	Multipolarité de la transition.
34,30	K	101,76	101,8	–	–	
90,08	L_I	101,77				
48,29	K	115,75		145		
103,93	L_I	115,62		15,3		
104,60	L_{II}	115,74	115,7	3,7	–	E 1 ou M 1 + E 2
105,77	L_{III}	115,65		4,3		
112,81	M_I	115,52		3,5		
75,14	K	142,60	142,6	31	25	
131,5	L_I	142,6		6,8		
81,89	K	149,35	149,3	–	–	
88,53	K	155,99		40	42	
144,18	L_I	155,87	156,00	4,8	8,8	40 % M 1
144,90	L_{II}	156,04		2,6		+ 60 % E 2
146,00	L_{III}	155,88		–	–	
119,03	K	186,49		100 (*a*)	100 (*a*)	
174,80	L_I	186,48		16,0		
175,0	L_{II}	186,14	186,4	1,6	18,0	55 % M 1
176,5	L_{III}	186,38		1,6		+ 45 % E 2
184,0	M	186,50		5,2	4,5	
185,7	N	186,30		1,4	–	
135,5	K	203,0	203,0	–	–	
155,77	K	223,23		16,0	15,8	
211,70	L_I	223,38	223,3	4,8	5,0	M 1 + E 2
213,60	L_{III}	223,48		0,8		
220,40	M	223,10		1,3	–	
157,6	K	225,0	225,0	–	–	
191,8	K	259,3	259,2	4,8	4,5	
247,4	L_I	259,1		0,65	–	
203,63	K	271,09	271,1	3,5	3,1	
259,48	L_I	271,16		0,65	1,0	
223,5	K	290,0	290,0	–	1,25	
240,6	K	308,1	308,1	8,1	5,3	
243,1	K	310,6	310,6	–	–	
250,0	K	317,5	317,5	4,8	3,3	
300,10	K	367,6	367,6	19,0	16,6	
355,75	L	367,5		4,8	4,0	
309,75	K	377,2	377,1	19,0	16,6	
365,90	L	377,1		6,5	6,2	
314,00	K	381,5	381,5	–	3,7	
321,5	K	388,9	388,9	–	1,7	
349,60	K	417,07	417,1	12,0	9,2	E 3
405,90	L	417,04		6,8	4,3	

Énergie des électrons (keV).	Couche de conversion.	Énergie de la transition (keV).	Énergie retenue.	Intensité.		Multipolarité de la transition.
				Spectromètre à 180°.	Spectromètre axial.	
359,55	K	427,01		40	33	
415,55	L	427,22	427,2	7,7	4,65	M1 + E2
424,50	M	427,20		2,0	1,0	
383,3	K	450,8	450,8	3,4	3,3	
439,2	L	450,8		–	0,28	
434,5	K	502,0	502,0	0,45	0,50	
460,5	K	528,0	528,0	0,71	0,66	
517,2	L	528,0		–	–	
494,6	K	562,1	562	0,40	1,6	
500,7	K	568,2	568	0,90		
547,0	K	614,5	614,5	1,6	1,4	
562,5	K	630	630	–	0,2	
571,7	K	639	639	–	0,12	
580,7	K	648,2	648	0,70 (*b*)	0,66 (*b*)	
605,2	K	672,5	672,5	1,4	1,33	
645,3	K	712	712	0,25	0,25	
653,9	K	721,5	721,5	0,70	0,75	
692,3	K	759,8	760	0,25	0,33	
719,5	K	787,0	–	0,60	0,50	
~776	L	–	787	–	(*c*)	
729,4	K	796,9	797	–	~0,2	
759,5	K	827,1	827	0,20	0,17	
790,9	K	858,4	858,4	0,27	0,31	
809,7	K	877,2	877,2	0,75	0,83	
865,5	L	877,2		–	(*c*)	
948,5	K	1016	1016	0,25	–	
968,4	K	1036,00	1036	2,5	2,5	
1024,8	L	1036,0		0,5	0,61	
999,0	K	1066,5	1066,5	0,70	0,71	
1055,5	L	1066,5		–	0,25	
1107	K	1174,5	1174	–	–	
1163	L	1174				
1201,5	K	1269	1269	0,30	0,25	
1258	L	1269		–	~0,1	
1228	K	1295	1295	0,70	0,65	
1284	L	1295		–	0,13	

(*a*) Intensité arbitraire de normalisation.
(*b*) Raie complexe.
(*c*) Raie mal résolue.

était possible, on a indiqué la multipolarité de la transition. Les intensités ont été normalisées sur la raie K de la transition de 186 keV qui est bien résolue dans les deux types de spectromètres.

La valeur du rapport K/L de la transition de 417 keV est égale à 1,9 au spectromètre à 180° et de l'ordre de 2,2 pour les mesures faites au spectromètre axial. Ce rapport théorique est donné en fonction de la multipolarité dans le tableau II.

Tableau II.

Valeur de K/ΣL *pour une transition de* 417 keV.

E 1.	E 2.	E 3.	M 1.	M 2.	M 3.
6,25	3,6	1,78	6,64	5,12	3,8

On peut donc être en présence d'une transition E 3.

Une première expérience de mesure du coefficient de conversion au spectromètre axial par la méthode de conversion interne-externe [méthode I. E. C. de Hultberg et coll. (6)] donne, par comparaison avec l'I. E. C. du γ de 411 keV de ^{198}Au, la valeur $\alpha_K = 7 \pm 2.10^{-2}$. Les valeurs théoriques du coefficient de conversion α_K en fonction de la multipolarité sont portées dans le tableau III.

Tableau III.

Valeurs théoriques de α_K *pour une transition de* 417 keV.

E 1.	E 2.	E 3.	M 1.	M 2.	M 3.
$8,2.10^{-3}$	$1,3.10^{-2}$	$6,4.10^{-2}$	10^{-2}	$4,3.10^{-2}$	$1,6.10^{-1}$

Ces résultats permettraient de classer cette transition comme E 3. On peut expliquer l'existence d'une transition E 3 par la présence du niveau intrinsèque 1/2-(541) mis en évidence par Bjørnholm et coll. (7) dans les noyaux voisins ^{175}Lu, ^{173}Lu, ^{171}Lu, ^{170}Lu.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) J. Valentin et A. Santoni, *Nucl. Phys.*, 47, 1963, p. 303.
(2) J. Valentin, *Rev. Sc. Inst.*, 33, 1962, p. 869.
(3) B. Ader, *Thèse*, Paris, 1964.
(4) R. Bernas, J. L. Sarrouy et J. Camplan, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 191.
(5) L. Dick, *Thèse*, Paris, 1956.
(6) S. Hultberg et R. Stockendal, *Ark. Fysik*, 14, 1959, p. 565.
(7) S. Bjørnholm, J. Borggreen, H. J. Frahm et N. J. Sigurd-Hansen, Communication privée (à paraître).

(*Laboratoire Joliot-Curie, Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de la solubilité du carbonate de calcium.* Note (*) de MM. **Gaston Grèzes** et **Michel Basset**, présentée par M. Paul Pascal.

J. Johnston et E. D. Williamson [1] ont fait l'étude théorique du système, eau, carbonate de calcium, gaz carbonique en déterminant $[Ca^{2+}]$ en fonction de la pression du gaz carbonique et ont pu démontrer l'existence d'un minimum. Dans notre Note [2] nous avons repris la même étude en déterminant $[Ca^{2+}]$ en fonction du pH et nous avons calculé les coordonnées du point minimal P_0 : pH 9,957, $[Ca^{2+}] = 1{,}367.10^{-4}$ en adoptant pour le produit de solubilité du carbonate de calcium la valeur $K_s = 4{,}8.10^{-9}$ donnée par L. Frear et J. Johnston [3]. Dans cette nouvelle Note nous nous proposons de déterminer expérimentalement la courbe $[Ca^{2+}] = f(\text{pH})$ au voisinage du minimum.

J. Johnston et E. D. Williamson ont remarqué que $[H^+]$ est toujours négligeable devant $[Ca^{2+}]$, ce qui leur a permis de démontrer l'existence du minimum. Ils n'ont pas envisagé l'existence des ions $CaOH^+$ à côté des ions Ca^{2+}. Depuis, Bell et Prue [4] ont déterminé la valeur de la constante

$$K_1 = \frac{(CaOH^+)\,(OH^-)}{Ca\,(OH)_2} = 5.10^{-2}.$$

Cette relation jointe à $K_w = (H^+)\,(OH^-)$ donne

$$\frac{[CaOH^+]}{[Ca^{2+}]} = \frac{a_2 K_w}{K_1 a_1 x}$$

en posant $x = [H^+]$; au minimum

$$a_1 = 0{,}976, \qquad a_2 = 0{,}910 \qquad \text{et} \qquad \frac{[CaOH^+]}{[Ca^{2+}]} = 1{,}9.10^{-3}.$$

La précision des expériences n'atteint pas cette valeur; jusqu'au minimum, on peut négliger la présence des ions $CaOH^+$ et continuer à utiliser l'équation

$$(1) \qquad 2y = 2\frac{K_s}{a_2^2 y} + \frac{K_s x}{K_2 a_1 a_2} + \frac{K_w}{a_1 x},$$

où $y = [Ca^{2+}]$ et $x = [H^+]$. Au minimum $[CO_3H^-] = [OH^-]$,

$$(2) \qquad \frac{K_s x}{K_2 a_1 a_2 y} = \frac{K_w}{a_1 x}.$$

En éliminant x entre les deux équations, on obtient

$$(3) \qquad K_s^2 - K_s\left(2y^2 + \frac{K_w a_2^3 y}{K_2 a_1^2}\right) + a_2^4 y^4 = 0,$$

ainsi on pourra calculer K_s si la valeur minimale de y est connue.

Rappelons, en outre, que le système obtenu à partir de l'eau pure et du carbonate se confond avec le système correspondant au minimum.

Ces données théoriques vont nous permettre de diriger nos expériences et d'en discuter les résultats.

Méthode expérimentale. — Les suspensions de calcite passant au tamis 200 contenues dans des flacons à fond plat, de 150 cm^3, en quartz transparent, munis de bouchons rodés, sont placées dans un thermostat à 25°C et sont agitées de temps à autre pour faciliter la mise en équilibre. En laissant au repos pendant la dernière journée, le carbonate solide se dépose et la solution devient parfaitement limpide, il est donc inutile de filtrer, ce qui évite les erreurs dues au gaz carbonique de l'air pendant cette opération. Pour la détermination de $[Ca^{2+}]$ et du pH nous prélevons 50 cm^3 de solution à l'aide d'une pipette jaugée. $[Ca^{2+}]$ est déterminé à l'aide d'une solution sulfurique N/50 par la méthode conductimétrique; le pH avec un appareil à électrode de verre gradué en. cinquantième d'unité pH et comportant un dispositif de correction de température. Nous estimons que pour $[Ca^{2+}]$ la précision du 1/100e est atteinte; pour le pH, malgré nos efforts pour maintenir constante la température des liquides, le 1/50e d'unité ne peut être garanti.

On a utilisé deux échantillons d'eau, d'une part de l'eau bidistillée dans un appareil en quartz, d'autre part de l'eau désionisée. Au bout de trois mois on a trouvé :

	Eau bidistillée.	Eau désionisée.		
$10^{+4}[Ca^{2+}]$	2,68	1,63	1,63	1,56
pH	8,93	9,47	9,48	9,51

Le minimum de $[Ca^{2+}]$ résultant du calcul théorique n'est pas atteint. On peut penser que cela est dû à la présence de gaz carbonique dans l'eau utilisée.

On a essayé de soustraire le gaz carbonique dissous par ébullition prolongée. Dans un ballon de quartz, on a réduit à 150 cm^3 un litre d'eau désionisée saturée de calcite. Le récipient a été ensuite placé dans le thermostat à 25°C pendant 24 h. Deux expériences ont donné les résultats suivants :

$10^{+4}[Ca^{2+}]$	1,90	1,40
pH	9,28	9,71

Le minimum est plus approché mais pas encore atteint.

Essais par addition d'eau de chaux. — Si l'eau est saturée de gaz carbonique, au contact de l'air où sa pression est voisine de 3.10^{-4}, on peut calculer la somme

$$u = CO_3^{2-} + HCO_3^- + H_2CO_3$$

correspondante. On trouve $u = 1,235.10^{-5}$ par litre. Pour neutraliser avec de la chaux ces moles carboniques, il faut ajouter $1,235.10^{-5}$ Ca^{2+}, c'est-à-dire moins de 1 cm³ d'eau de chaux. Cette valeur de $[Ca^{2+}]$ est environ dix fois plus petite que celle qui correspond au point P_0, le carbonate pourra donc encore se dissoudre. Au point de neutralisation, nous nous trouvons en présence du système eau pure additionnée de carbonate non saturant, par dissolution de calcite on doit pouvoir arriver au même état d'équilibre que si l'on était parti d'eau pure et donc atteindre le point P_0 ou du moins l'approcher. C'est ce que nous a montré l'expérience dont voici les résultats :

$10^{-4}[Ca^{2+}]$	1,64	1,42	1,34	1,33	1,33	1,32
pH	9,44	9,67	9,84	9,88	9,88	9,90

Si l'on construit la courbe $[Ca^{2+}] = f(pH)$ en utilisant l'ensemble des résultats obtenus et qu'on la prolonge jusqu'à ce que la tangente soit horizontale, on est conduit d'admettre pour le minimum de $[Ca^{2+}]$, $y_0 = 1,315.10^{-4}$. Cette valeur diffère de la valeur théorique $y_0 = 1,367.10^{-4}$ calculée en prenant $K_s = 4,8.10^{-9}$. L'écart est supérieur à l'erreur que nous considérons comme possible. Cela nous conduit à calculer la valeur de K_s correspondant à la valeur $y_0 = 1,315.10^{-4}$ à l'aide de l'équation (2). En prenant $a_1 = 0,976$ et $a_2 = 0,91$, on trouve $K_s = 4,4.10^{-9}$. Si l'on adopte cette valeur, les caractéristiques du point P_0 deviennent, pH 9,945 :

$$[OH^-] = 0,91.10^{-4} = [CO_3H^-], \quad [CO_3^{2-}] = 4,05.10^{-5},$$
$$H_2CO_3 = 2,265.10^{-8}, \quad p(CO_2) = 6,6.10^{-7}.$$

En utilisant cette valeur de K_s dans l'équation (1) nous pouvons calculer la valeur des pH que nous aurions dû trouver dans chaque expérience rapportée plus haut. L'ensemble des résultats théoriques obtenus figure dans le tableau suivant, qui permet de les comparer aux résultats expérimentaux. Pour le calcul des activités nous avons procédé comme il est expliqué dans la Note précédente.

$10^{-4}[Ca^{2+}]$ ($\pm$ 0,01)		2,68	1,90	1,64	1,63	1,63	1,56	1,42
pH	observé ($\pm$ 0,02)	8,93	9,28	9,44	9,47	9,48	9,51	9,67
	calculé	8,93	9,27	9,42	9,47	9,47	9,50	9,67

$10^{-4}[Ca^{2+}]$ ($\pm$ 0,01)		1,40	1,34	1,33	1,33	1,32	1,315
pH	observé ($\pm$ 0,02)	9,71	9,84	9,88	9,88	9,90	-
	calculé	9,70	9,82	9,86	9,86	9,88	9,945

Résumé. — Nous avons déterminé expérimentalement la courbe de solubilité du carbonate de calcium dans l'intervalle de pH 8,9-9,9; $p(CO_2)$ variant de $2,7.10^{-5}$ à $5,75.10^{-7}$. La valeur minimale de $[Ca^{2+}]$ qu'on peut en déduire nous a permis de calculer la constante de solubilité du calcaire $K_s = 4,4.10^{-9}$. De nombreuses valeurs, très différentes les

unes des autres, ont été proposées pour cette constante, la plus généralement adoptée est celle de Frear et Johnston; nos résultats viennent à l'appui de ce choix.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) J. JOHNSTON et E. D. WILLIAMSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 1916, p. 975.
(2) G. GREZES et M. BASSET, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 263.
(3) G. L. FREAR et J. JOHNSTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 2082-2093.
(4) R. P. BELL et J. E. PRUE, *J. Chem. Soc.*, 69, 1949, p. 362.

(*Laboratoire de Chimie agricole et biologique,*
Conservatoire National des Arts et Métiers,
292, *rue Saint-Martin, Paris,* 3e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Propriétés magnétiques de l'hydrate noir de Glemser.* Note (*) de MM. **Jean Bernard**, **François Théobald** et **Jean-Gérard Théobald**, présentée par M. Georges Champetier.

L'hydrate noir de Glemser a été étudié par résonance magnétique électronique. Le spectre observé a pu être interprété et permet de déterminer certaines constantes de ce corps.

L'hydrate noir de Glemser [1] est un corps de formule V_6O_{14}, 6 H_2O. Dans ce composé, le vanadium se trouve au degré d'oxydation $z = 4,66$; la résonance magnétique en champ fort (3 000 gauss) de ce composé a été étudiée à l'aide d'un spectromètre à réflexion et coupleur directif déjà décrit précédemment [2]. Ce spectromètre a été modifié en vue de permettre l'étude de la résonance magnétique en fonction de la température. L'hydrate noir de Glemser a été étudié à l'état de poudre, car il n'a pas été possible de le préparer à l'état de monocristal. Le signal obtenu (dérivée de l'absorption χ'') est reproduit sur la figure 1.

Nous avons étudié ce signal en fonction de la température.

Nous avons constaté que ce signal ne changeait pas de forme, mais que seule son amplitude variait. Nous avons trouvé que l'hydrate noir de Glemser suivait la loi de Curie, à très peu près, entre — 150°C et + 300°C, puisque χ'' est bien représenté par la droite d'équation

$$\chi'' = \text{Cte}\left(\frac{a}{T} + b\right),$$

T étant la température absolue; on a $a = 0,3$ et $b \simeq 10^{-4}$.

Il est donc légitime pour mesurer le nombre de centres paramagnétiques de mesurer la surface comprise entre la courbe de résonance χ'' et l'axe des abscisses et de comparer avec un échantillon de DPPH. On trouve que l'échantillon renferme $1,4.10^{18}$ centres par milligramme, ce qui correspond aux erreurs d'expériences près au nombre de centres (atomes de vanadium au degré $z = 4$) ($1,9.10^{18}$ par milligramme) qu'on peut tirer de la formule chimique du corps en le supposant composé d'atomes de vanadium au degré $z = 5$ (n'ayant pas d'électron célibataire) et d'atomes de vanadium au degré $z = 4$ (ayant un électron $3d$).

Interprétation de la forme de la raie de résonance paramagnétique. — L'allure de la raie de résonance observée s'interprète de la façon suivante : l'hydrate noir de Glemser cristallise dans le système quadratique ainsi que l'ont montré les études au microscope et aux rayons X. Il s'ensuit que le facteur de Landé d'une cristallite dont l'axe quaternaire fait l'angle θ avec le champ magnétique directeur s'écrit :

$$g = g_\perp + A \cos^2\theta,$$

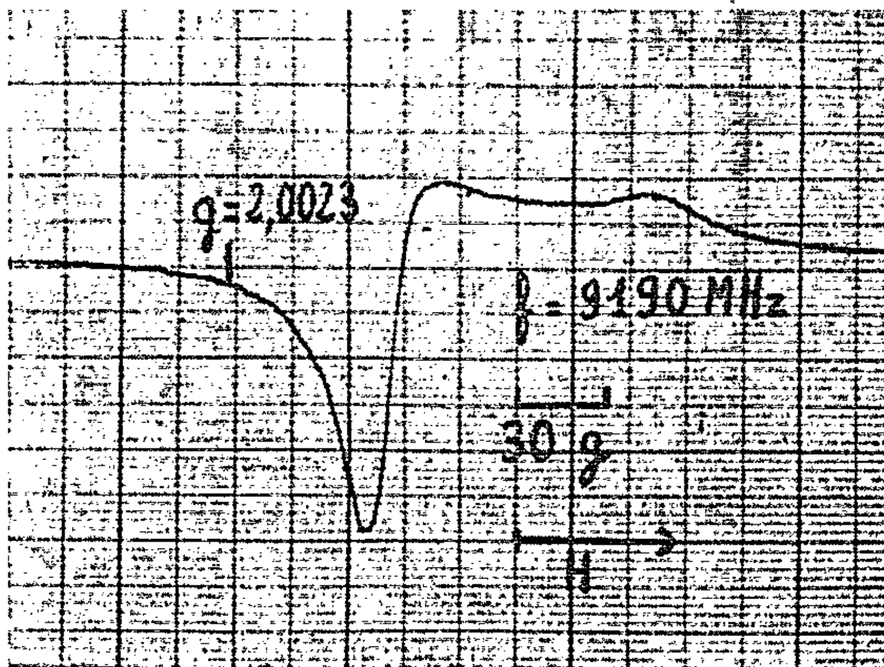
où $g_\perp$ et $A = g_\parallel - g_\perp$ sont des paramètres relatifs à une cristallite.

Le nombre de cristallites ([4]) dont l'axe d'ordre 4 fait l'angle θ avec le champ magnétique directeur est proportionnel à

$$f(\theta) = 2\pi \sin\theta \, d\theta = -2\pi d\cos\theta.$$

Le nombre de cristallites dont le facteur de Landé est compris entre g et $g + dg$ est égal à $dn = (dn/dg)\, dg$ et la forme de la raie d'absorption χ'' est donnée par la relation

$$\left|\frac{dn}{dg}\right| = \frac{\pi}{\sqrt{\mathrm{A}\,(g - g_{\perp})}}. \tag{1}$$



Cette relation donne la forme de la courbe d'absorption χ'' en supposant que la courbe de résonance d'une cristallite soit infiniment fine. En tenant compte de la largeur de la raie des cristallites la relation (1) explique l'allure du signal observé (dérivée de la raie d'absorption par rapport au champ magnétique). On trouve $g_{\perp} = 1{,}970$ et $g_{\parallel} = 1{,}920$.

A partir de ces deux valeurs de g on peut déterminer certains paramètres relatifs aux états d'énergie de l'hydrate noir de Glemser.

L'état $3d^1$ est décomposé par le champ cristallin en quatre états : $b_2(d_{xy})$, $e(d_{xz}, d_{yz})$, $b_1(d_{x^2-y^2})$ et a_1 (d_{z^2}). Dans un champ cristallin à symétrie tétragonale ([3]), l'état d'énergie le plus bas est, soit b_2, soit e. On rend compte des valeurs trouvées pour $g_{\parallel}$ et $g_{\perp}$ en prenant l'état b_2 (non dégénéré) comme état de base. L'énergie magnétique est donnée par la relation

$$\mathcal{H} = 2\beta\,(\delta_{ij} - \lambda\Lambda_{ij})\, S_i H_j,$$

où $i, j = x, y, z$, β est le magnéton de Bohr, S le spin de l'électron, H le champ magnétique directeur, λ la constante de couplage spin-orbite, Λ_{ij} est donné par la relation

$$\Lambda_{ij} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \psi_0 | L_i | \psi_n \rangle \langle \psi_n | L_j | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0},$$

où E_0 est l'énergie de l'état le plus bas, état décrit par la fonction ψ_0. Le calcul montre alors que

$$g_{xx} = g_{\perp} = 2\left(1 - \frac{\lambda}{E_e - E_{b_2}}\right),$$
$$g_{zz} = g_{\parallel} = 2\left(1 - \frac{4\lambda}{E_{b_1} - E_{b_2}}\right).$$

En prenant (³) $\lambda = 150 \text{ cm}^{-1}$, on trouve

$$E_e - E_{b_2} = 10\,000 \text{ cm}^{-1},$$
$$E_{b_1} - E_{b_2} = 15\,000 \text{ cm}^{-1}.$$

Les états $3d^1$ du vanadium IV dans l'hydrate de Glemser sont disposés dans l'ordre d'énergie croissante b_2, e, b_1, a_1.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(¹) O. GLEMSER et E. SCHARTZMANN, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1955, p. 249.
(²) J. G. THÉOBALD, *Ann. Phys.*, 13, nº 7, 1962, p. 585.
(³) C. BALLHAUSEN, *Ligand Field Theory*, Mc Graw Hill, New York, 1962.
(⁴) A. ABRAGAM, *Les principes du Magnétisme nucléaire*, Dunod, Paris, 1961.

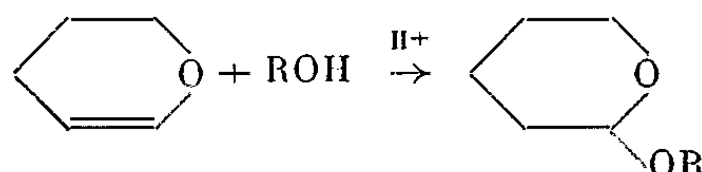
(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences de Besançon. 32, rue Mégevand, Besançon, Doubs.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude, par spectroscopie infrarouge, du caractère accepteur de proton de quelques acétals, éther-acétals et diacétals.* Note (*) de MM. **Claude Quivoron** et **Jean Néel**, transmise par M. Georges Champetier.

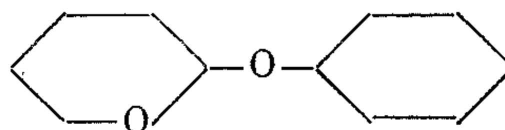
Par spectroscopie infrarouge on a pu mesurer les constantes de stabilité et les grandeurs thermodynamiques caractéristiques des complexes formés par liaison hydrogène entre l'orthocrésol et plusieurs composés hétérocycliques porteurs de sites accepteurs du type éther ou acétal.

1. Introduction. — La méthode déjà décrite dans une Note précédente ([1]) nous a permis d'étudier le caractère accepteur de proton de plusieurs composés hétérocycliques présentant des fonctions éther ou acétal et qui peuvent être considérés comme des modèles simplifiés des oligosaccharides. En tenant compte des éléments de symétrie de ces molécules, nous avons ensuite tenté d'interpréter le comportement global de ces composés dans le plus simple des équilibres accepteur-donneur ($A + D \rightleftharpoons AD$) en affectant à chaque site actif une constante d'équilibre partielle liée à son affinité intrinsèque pour le proton.

2. Nature des composés accepteurs étudiés. — Les expériences ont porté sur six composés qui ont été préparés par la méthode décrite par R. Paul ([2]) et P. Corbet ([3]) et qui consiste à additionner, en milieu acide, le dihydropyranne (D. H. P.) et un alcool

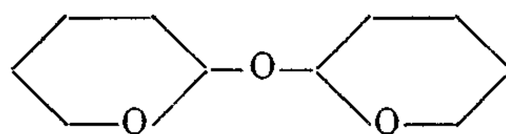


1° *Cyclohexyloxy-2 tétrahydropyranne :*



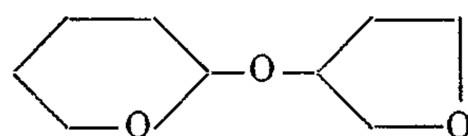
D. H. P. + cyclohexanol; $É_{0,07}$ 43-44°C.

2° (*α-tétrahydropyrannyloxy*)-2 *tétrahydropyranne :*



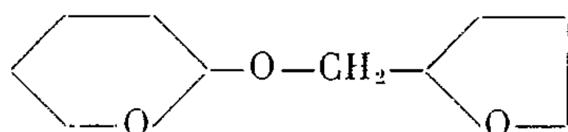
D. H. P. + hydroxy-2 tétrahydropyranne; $É_{0,07}$ 48-49°C.

3° (*β-tétrahydrofurannyloxy*)-2 *tétrahydropyranne :*



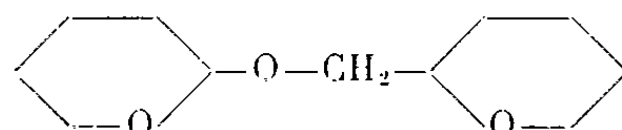
D. H. P. + hydroxy-3 tétrahydrofuranne; $É_{0,08}$ 43-44°C.

4° *(tétrahydrofurfuryloxy)-2 tétrahydropyranne :*



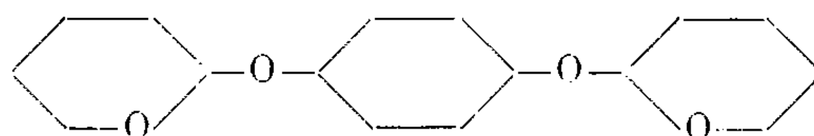
D. H. P. + alcool tétrahydrofurfurylique; $\acute{E}_{0,07}$ 51°C.

5° *(α-tétrahydropyrannyl)-méthoxy-2 tétrahydropyranne :*



D. H. P. + hydroxyméthyl-2 tétrahydropyranne; $\acute{E}_{0,08}$ 62°C.

6° *(di-α-tétrahydropyrannyloxy)-1.4 cyclohexane :*



D. H. P. + cyclohexanediol-1.4 (cis, trans); F 104°C (cristallisé dans l'acétone).

3. ÉTUDE DES ÉQUILIBRES DE FORMATION DE COMPLEXE AVEC L'ORTHO-CRÉSOL. — Les composés étudiés étant polyaccepteurs, nous avons isolé l'équilibre A + D ⇌ AD en opérant suivant une méthode d'extrapolation déjà décrite ([4]). Les résultats obtenus ont été rassemblés sur le tableau I en conservant les notations précédemment définies ([1]).

TABLEAU I.

Grandeur mesurée.	T(°C).	Composé accepteur. I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$\Delta\nu$ (cm^{-1})	35...	258	249	261	267	254	261
	20...	266	252	264	267	261	261
	5...	270	257	272	274	267	268
	−10...	272	259	274	280	271	266
K_1 (fract. mol.$^{-1}$)	35...	49	65	83,5	104	86	75
	20...	72.5	92	122	159	134	109
	5...	114	168	215	270	246	191
	−10...	200	278	385	533	462	323
−ΔG (kcal.Mole^{-1})	35...	2,39	2,57	2,72	2,86	2,74	2,65
	20...	2.51	2,64	2,81	2,96	2,87	2,74
	5...	2,63	2,84	2,98	3,11	3,06	2,92
	−10...	2,78	2,95	3,13	3,30	3,22	3,04
−ΔH (kcal.Mole^{-1})	-	5,0	5,3	5,3	5,9	6,0	5,2
−ΔS (cal.Mole^{-1}/°C)	35...	8,5	8,9	8,4	9,9	10,6	8,3
	20...	8,5	9,1	8,5	10,1	10,7	8,4
	5...	8,5	8,9	8,4	10,1	10,6	8,2
	−10...	8.4	9,0	8,3	9,9	10,6	8,2

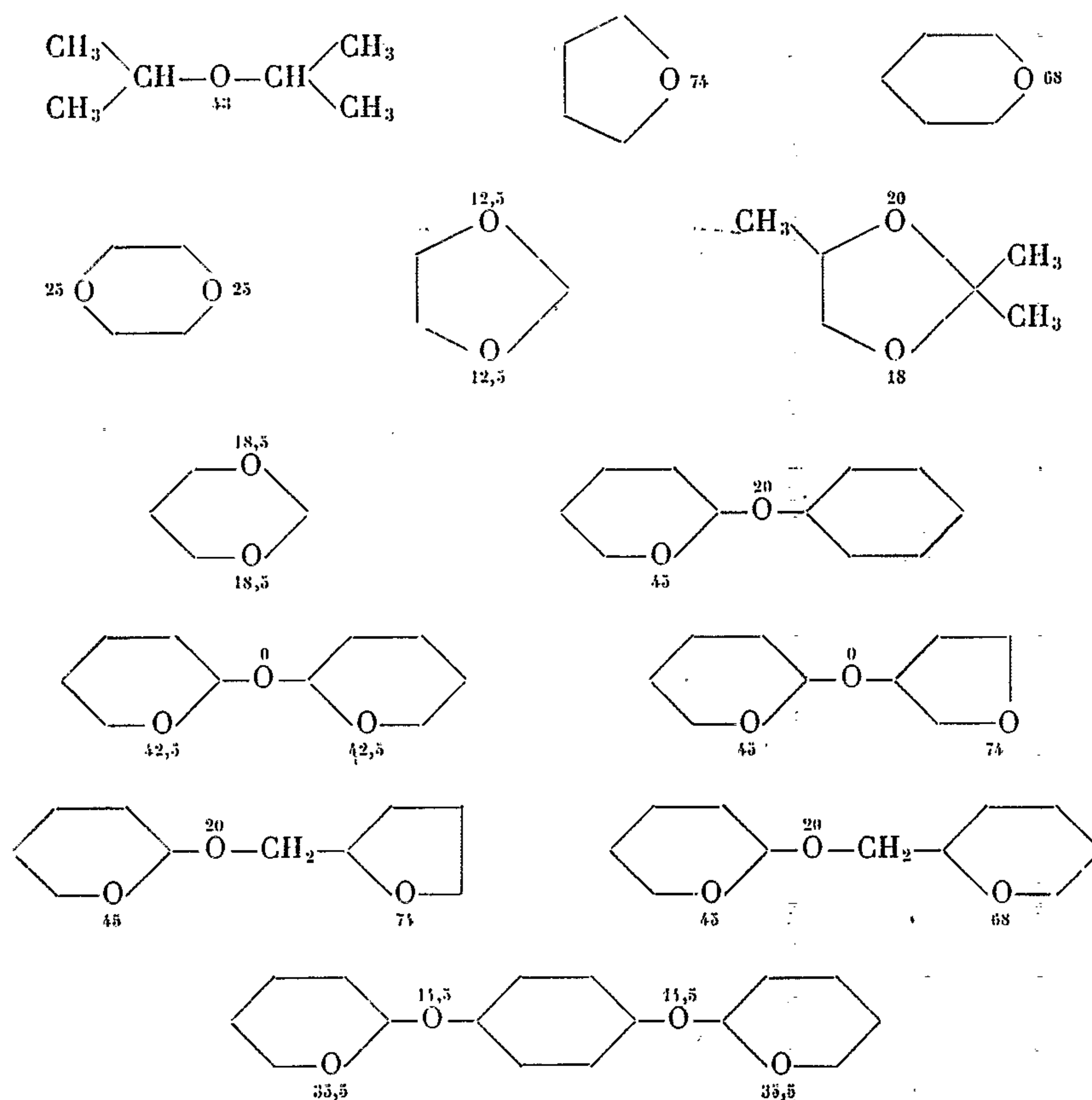
4. Interprétation et Conclusion. — La constante K_1 qui caractérise un composé polyaccepteur présentant n sites actifs peut être considérée comme la somme de n constantes partielles k_i liées à l'affinité intrinsèque de chaque hétéroatome pour le proton

$$K_1 = k_1 + k_2 + \ldots + k_n.$$

A partir des valeurs trouvées dans le cas des monoéthers [1] il est possible d'apprécier la basicité de l'oxygène dans les enchaînements linéaires et cycliques (à 5 et 6 atomes). Lorsque des fonctions acétal sont en cause on peut montrer que les sites accepteurs vicinaux subissent une diminution d'affinité dont on peut rendre compte en abaissant les deux constantes k correspondantes d'une même quantité α (α gardant une valeur fixe pour des structures directement comparables).

Cette méthode nous a permis d'évaluer la participation de chaque hétéroatome dans l'équilibre global qui est décrit par la constante K_1. Le tableau II réunit les valeurs de ces constantes intrinsèques partielles calculées pour la température T = 25°C (les K_1 correspondants ayant été obtenus par interpolation).

Tableau II.



(*) Séance du 4 janvier 1965.
(1) C. QUIVORON et J. NÉEL, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1845.
(2) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5, 1934, p. 971; *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1652.
(3) P. CORBET, *Thèse Ingénieur-Docteur*, n° 103, Lyon, 1959.
(4) P. PINEAU, C. QUIVORON et J. NÉEL, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire
de l'École Supérieure de Physique et Chimie,
10, rue Vauquelin, Paris, 5e*
et *Laboratoire de Chimie industrielle organique
de la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy,
1, rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Polarisation dynamique des protons propres du polyacrylonitrile pyrolysé.* Note (*) de MM. **Henri-Claude Du Roure** et **Maxime Nechtschein**, transmise par M. Louis Néel.

Le polyacrylonitrile pyrolysé (PANP) contient des spins électroniques dont la concentration, le temps de relaxation et la largeur de raie de RPE dépendent de la température de pyrolyse. Nous avons étudié la polarisation des protons propres du PANP, obtenue en saturant la résonance électronique. Nous avons observé d'une part un passage de l'effet solide à l'effet Overhauser en augmentant la température de pyrolyse et d'autre part un passage de l'effet Overhauser à l'effet solide sur un même échantillon sous l'action de l'oxygène. Nos résultats semblent confirmer l'hypothèse que la pyrolyse produit deux systèmes de spins électroniques.

Introduction. — Le PANP appartient à la classe des polymères conjugués. Nous avons montré dans un travail précédent [1] que le signal du PAN pyrolysé à 250 et 350°C suivait la loi de Curie. Il s'agit donc de spins libres dans des états fondamentaux et situés sur des centres isolés. Nous avons voulu, par des expériences de polarisation dynamique des protons propres, préciser la nature des couplages spins électroniques — spins nucléaires dans le polymère.

Échantillons : préparation et spectres de R. P. E. — Nous disposons d'une gamme d'échantillons pyrolysés sous Argon par la méthode des paliers successifs [2]. Nous avons effectué des mesures d'une part sur des échantillons laissés à l'air et d'autre part sur des échantillons dégazés. Le dégazage a été obtenu en pompant pendant 6 h sur l'échantillon maintenu à environ 200°C. Nous avons porté sur la figure 1 pour des échantillons non dégazés, le nombre N de spins libres, l'inverse du temps de relaxation spin-réseau T_1 et la largeur de raie ΔH aux points d'inflexion en fonction de la température de pyrolyse θ. Les raies des échantillons jusqu'à $\theta \leq 400°C$ sont inhomogènes; au-delà elles deviennent homogènes. Les temps de relaxation ont été estimés par la méthode de saturation. Pour les raies inhomogènes, nous avons tenu compte de la largeur des paquets de spins en utilisant la méthode décrite par Théobald [3]. Nous avons constaté comme de nombreux auteurs sur les charbons, que le dégazage augmente le temps de relaxation et que d'autre part la largeur de raie est diminuée, mais uniquement pour les produits de $\theta > 400°C$.

Il apparaît déjà clairement que vers $\theta = 400°C$, il y a un changement de nature des spins libres : la raie inhomogène devient homogène, la largeur de raie passe rapidement de 7 à 2 G (0,5 G pour le PAN 540 dégazé) et le temps de relaxation varie de deux ordres de grandeur alors que la concentration en spins n'évolue pas considérablement.

Résultats. — Nous avons porté sur la figure 2 l'augmentation de polarisation des protons P/P_0 en fonction du champ statique H_0 pour les PAN 350, 450 et 540 dégazés. Le PAN 350 donne un effet solide important; l'augmen-

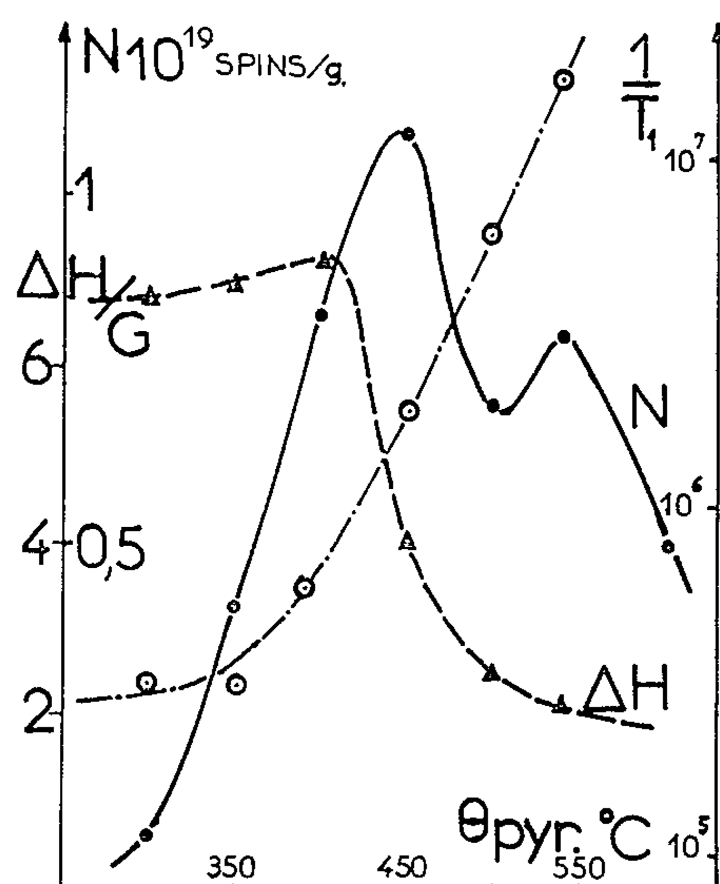


Fig. 1. — Concentration en spins libres, largeur de raie et inverse du temps de relaxation T_1 dans le polyacrylonitrile en fonction de la température de pyrolyse.

tation maximale de la polarisation étant de 60 avec un champ tournant de 1,7 G. Le PAN 540 donne un effet Overhauser positif et le PAN 450 un mélange des deux effets. Sur la figure 3, nous voyons le comportement

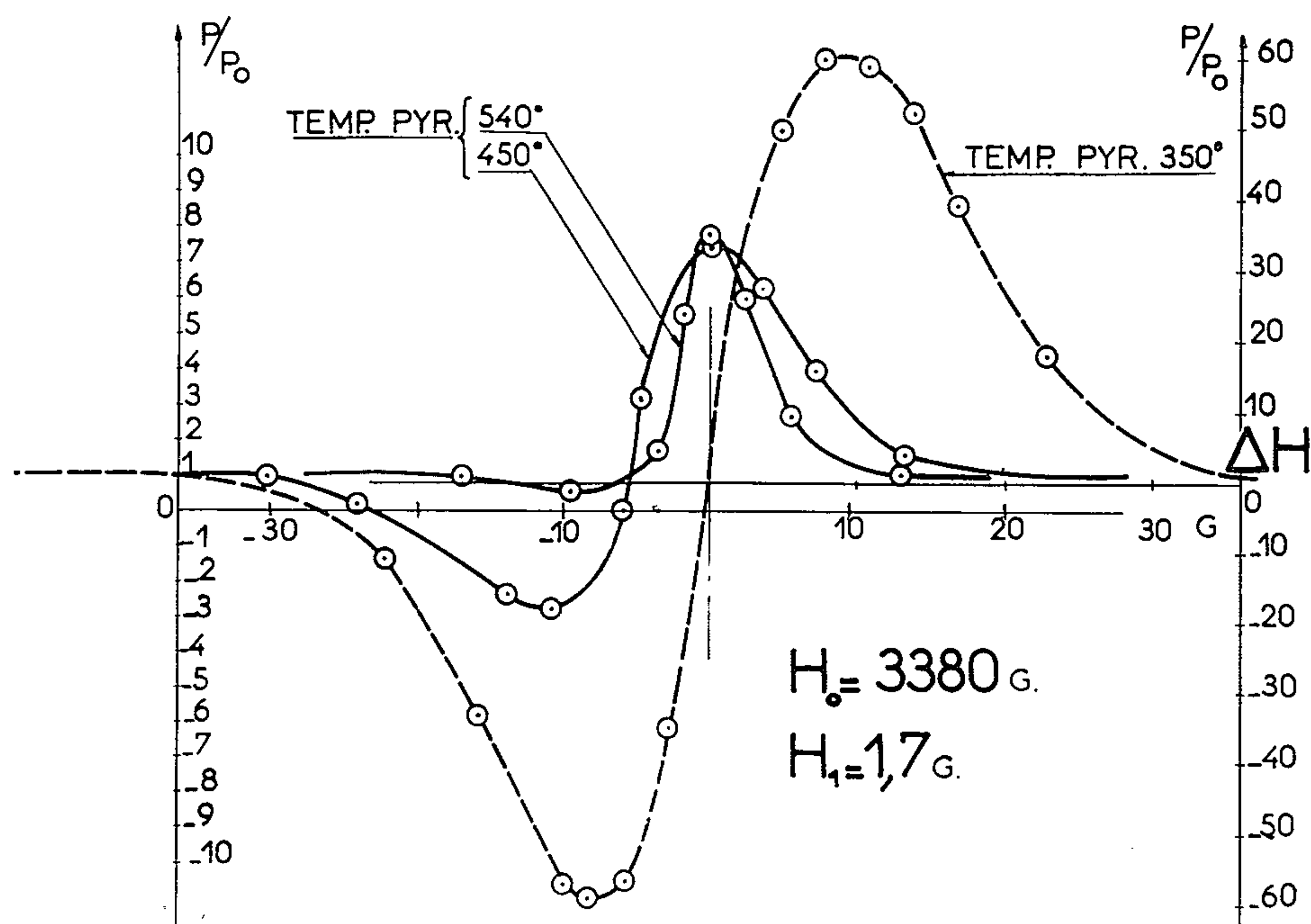


Fig. 2. — Augmentation de la polarisation des protons propres du polyacrylonitrile pyrolysé puis dégazé en fonction du champ statique H_0.

des échantillons non dégazés : ils donnent tous un effet solide; l'oxygène a donc fait passer à l'effet solide les échantillons qui donnaient un effet Overhauser. Jacubowicz et Uebersfeld ont observé un phénomène analogue en étudiant la polarisation des protons d'un fluide adsorbé sur du charbon [4].

Discussion. — Le polymère de départ (non conjugué) a une masse moléculaire moyenne de 50 000. Chaque chaîne contient environ 1000 protons. Le nombre de spins libres obtenus à $\theta = 400°C$ (10^{19}/g) correspond à peu

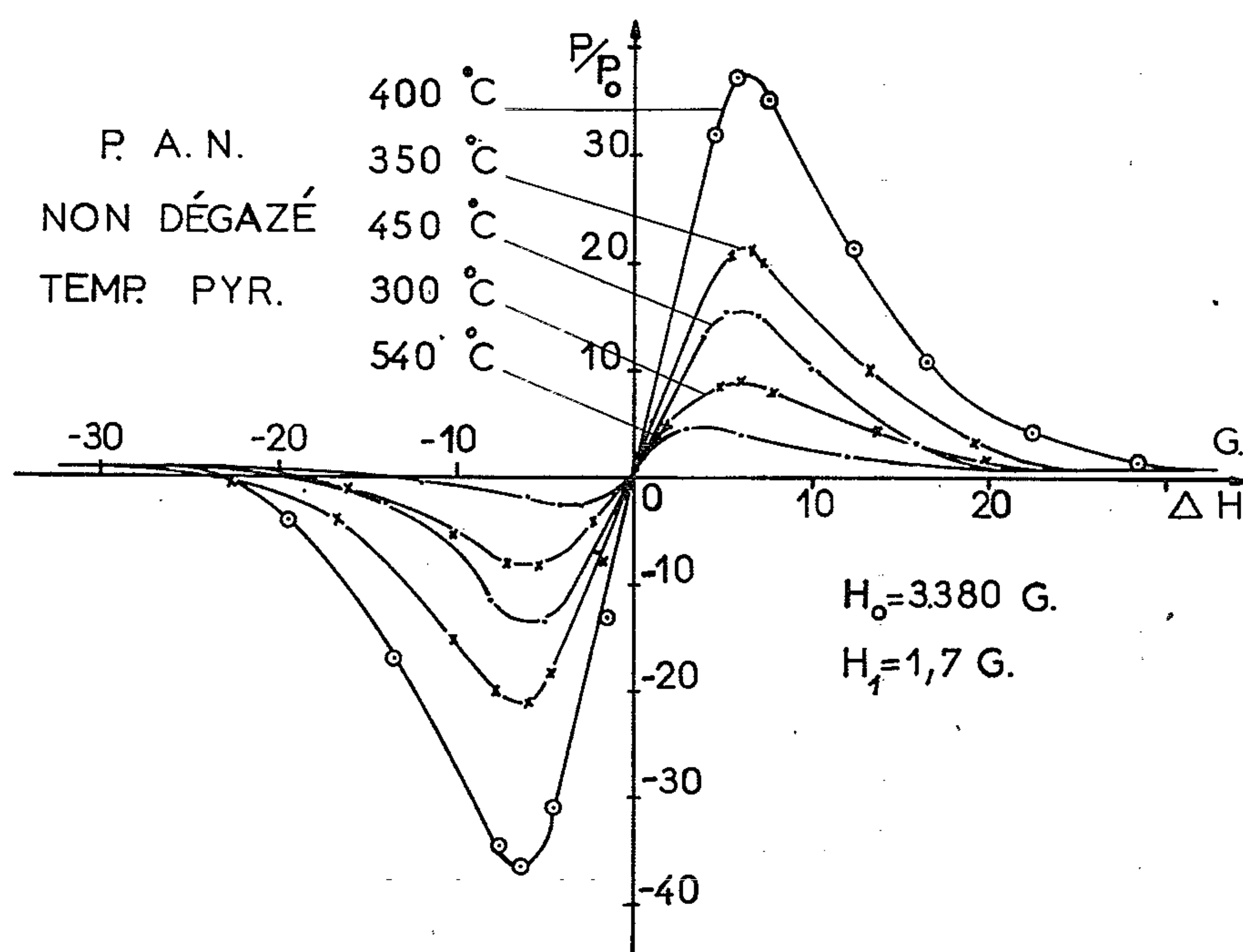


Fig. 3. — Augmentation de la polarisation des protons propres du polyacrylonitrile pyrolysé non dégazé en fonction du champ statique H_0.

près à un spin par chaîne. Or l'effet solide obtenu, avec ou sans oxygène, pour les échantillons pyrolysés à $\theta \leq 400°C$ montre que l'interaction entre les spins libres et les protons est de nature dipolaire statique. Il faut donc admettre que les spins libres sont confinés dans une partie relativement peu étendue des chaînes et qu'ils ne « voient » par interaction de contact qu'un petit nombre de protons. A partir de $\theta = 450°C$ la nature des spins change profondément. Le fait qu'on observe à $\theta = 540°C$ un effet Overhauser positif montre [5] que l'interaction est de contact et qu'il y a un phénomène d'échange rapide entre spins électroniques, bien que leur concentration soit à peu près la même que pour $\theta = 400°C$. Il y a donc deux espèces de spins différentes selon que le PAN a été pyrolysé à basse ou haute température. La question se pose de savoir si les spins de la première espèce se transforment *progressivement* en spins de la seconde espèce ou bien si au contraire la pyrolyse produit deux systèmes de spins

indépendants qui apparaîtraient à des températures de pyrolyse différentes. Le second maximum de la courbe N (θ) (*fig.* 1) suggère cette dernière possibilité. On pourrait donc espérer mettre en évidence aux températures intermédiaires, en particulier à $\theta = 450°C$ ou l'on observe un mélange d'effet solide et d'effet Overhauser, une coexistence des deux systèmes de spins. Cependant nous ne sommes pas parvenus à distinguer ces deux systèmes dans le PAN 450 (raie de RPE bien homogène, même comportement de l'effet solide et de l'effet Overhauser en fonction de la puissance hyperfréquence). Une forte interaction entre les deux systèmes de spins masque leur individualité. Par contre sur les raies des PAN 300 et 350, on peut voir sur la raie de 7 G une petite raie très fine de g légèrement différent et de comportement différent à la saturation. Lorsque la température de pyrolyse augmente, les spins du second système sont créés tandis que des spins du premier sont détruits. Les spins du premier système relaxent par l'intermédiaire des spins du second qui ont un temps de relaxation beaucoup plus court. Il y a un fort échange entre les deux systèmes de spins. Cet échange rend la raie homogène et permet d'obtenir l'effet Overhauser.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) M. Nechtschein, Communication au *Symposium international de Chimie macromoléculaire*, Paris, juillet 1963.
(2) F. Dawans, J. Gallard, Ph. Teyssie et Ph. Traynard, *J. Polym. Sc.*, n° 4, 1964, p. 1385.
(3) J. G. Theobald, *Thèse*, Besançon, 1962.
(4) Mme Jacubowicz et J. Uebersfeld, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 926.
(5) A. Abragam, A. Landesman et J.-M. Winter, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1849.

(*Laboratoire de Résonance magnétique,*
Centre d'Études nucléaires de Grenoble,
B. P. n° 269, *Grenoble, Isère.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Incidence des processus de rupture quadratique sur la cinétique des réactions en chaînes.* Note de Mme **Françoise Gaillard-Cusin**, MM. **Henri James** et **Paul Laffitte**, présentée par M. Paul Pascal.

L'existence, dans certaines réactions en chaînes d'oxydation en phase gazeuse, du processus de rupture dite quadratique, par réaction biradicalaire, paraît devoir permettre de préciser la cinétique de mécanismes réactionnels encore inexpliqués.

La théorie classique des réactions en chaînes [1] constitue généralement un moyen d'étude satisfaisant de la cinétique des réactions de combustion en phase gazeuse et facilite par suite la recherche des processus élémentaires participant aux mécanismes réactionnels envisagés.

L'évolution, dans le temps, de la concentration des centres actifs du milieu gazeux en réaction :

$$\frac{d(\text{c. a.})}{dt} = u_0 + (\varphi_p - \varphi_d)\,(\text{c. a.}), \tag{1}$$

fonction de la vitesse de l'étape d'initiation : u_0, des facteurs cinétiques de propagation : φ_p et de rupture des chaînes à la paroi ou en phase gazeuse : φ_d, permet d'exprimer la variation dans le temps de la vitesse de la réaction; celle-ci étant directement proportionnelle, à tout instant, à la concentration des centres actifs.

On distingue par suite deux types classiques de réactions en chaînes :

— les réactions en chaînes ramifiées $[\varphi_p - \varphi_d > 0]$ dont la vitesse V_1 évolue exponentiellement au cours du temps :

$$V_1 = \frac{u_0}{\varphi_p - \varphi_d}\left[e^{(\varphi_p - \varphi_d)t} - 1\right] \tag{2}$$

— et les réactions en chaînes pseudo-linéaires $[\varphi_p - \varphi_d < 0]$ ou linéaires $[\varphi_p = 0]$ dont la vitesse V_2 tend, plus ou moins rapidement, vers une valeur stationnaire :

$$V_2 = \frac{u_0}{\varphi_d - \varphi_p}\left[1 - e^{-(\varphi_d - \varphi_p)t}\right] \to \frac{u_0}{\varphi_d - \varphi_p}. \tag{3}$$

Il a été, cependant, possible d'observer des réactions d'oxydation, en chaînes ramifiées, dont l'évolution exponentielle fait rapidement place à un état stationnaire se poursuivant pendant la majeure partie de la réaction.

Il apparaît ainsi qu'un certain nombre de mécanismes réactionnels d'oxydation semblent ne pas pouvoir être décrits par cette théorie selon son utilisation classique.

On peut remarquer en effet que cette utilisation se limite généralement à décrire l'évolution de la concentration des centres actifs du milieu

gazeux en réaction par l'intermédiaire d'un ensemble d'étapes réactionnelles ne faisant chacune participer qu'un seul centre actif.

Pour des conditions expérimentales *permettant l'accumulation*, au sein du mélange gazeux, *d'un nombre important de centres actifs*, il apparaît cependant que l'on doive parfois considérer l'incidence, sur le mécanisme en chaînes envisagé, d'une réaction supplémentaire de rupture de chaînes faisant participer simultanément deux centres actifs.

L'évolution de la concentration des centres actifs est alors de la forme :

$$(4) \qquad \frac{d(\text{c. a.})}{dt} = u_0 + (\varphi_p - \varphi_d)\,(\text{c. a.}) - g_0(\text{c. a.})^2,$$

g_0 représentant le facteur de vitesse de la rupture quadratique considérée.

Notons que ce point de vue, sommairement envisagé par Semenov [2] de façon purement mathématique, n'a pas été développé et semble ne pas avoir fait l'objet d'un rapprochement entre la théorie et l'expérience.

La vitesse de la réaction obtenue par intégration de l'équation (4) est de la forme :

$$(5) \qquad V_{3a} = \frac{\sqrt{q} - (\varphi_p - \varphi_d)}{2g_0}\left[e^{\sqrt{q}t} - 1\right], \qquad \text{avec} \quad \sqrt{q} = \sqrt{(\varphi_p - \varphi_d)^2 + 4u_0 g_0}$$

pour des temps relativement courts, et tend ensuite vers une *valeur constante* :

$$(6) \qquad V_{3b} = \frac{\varphi_p - \varphi_d + \sqrt{q}}{2g_0}.$$

L'état stationnaire de vitesse V_{3b} résulte du ralentissement, apporté par le processus réactionnel biradicalaire (quadratique), à l'évolution d'une réaction qui, dans ses premiers instants, obéit à une loi exponentielle.

Il importe toutefois de remarquer que la relation (6), complexe, semble difficilement exploitable quantitativement. Il est cependant possible de lui apporter des simplifications, en admettant la participation prédominante, en ce qui concerne la génération des centres actifs, du facteur d'évolution $\varphi = \varphi_p - \varphi_d$ par rapport à la réaction d'initiation u_0, et inversement.

— Dans le premier cas, la vitesse d'évolution de la réaction pour des valeurs relativement faibles du temps t, est de la forme exponentielle :

$$(7) \qquad V_{4a} = \frac{u_0}{\varphi}\,(e^{\varphi t} - 1)$$

et tend par la suite vers la valeur stationnaire :

$$(8) \qquad V_{4b} = \frac{\varphi}{g_0}.$$

Si, selon la relation (7), l'accroissement du nombre des centres actifs est tel que la vitesse V_{4a} puisse devenir critique, *compte tenu d'un accrois-*

sement de température du milieu corrélatif à l'accroissement du nombre des centres actifs, la réaction est explosive.

C'est le cas de la réaction oxyde de carbone-oxygène ([3]) dans le domaine d'explosion en péninsule. Au voisinage du maximum d'activité de la réaction, la valeur importante du facteur φ permet de considérer comme négligeable la participation de la réaction u_0 à la génération des centres actifs, et l'acte de rupture quadratique des atomes d'oxygène représente dans ces conditions un processus important dans la cinétique observée du mécanisme en chaînes.

— Dans le second cas, la prédominance de la réaction d'initiation, en tant que responsable de l'accumulation des centres actifs, résulte de la valeur peu importante du facteur d'évolution φ due à la *faible réactivité* des radicaux formés. Ce phénomène s'observe dans le cas de la combustion du méthane ([4]). La constance exceptionnellement prolongée de la vitesse observée lors de l'évolution de la réaction lente d'oxydation de ce composé, semble exiger ici encore la participation d'une réaction de rupture quadratique au mécanisme en chaînes. Ce point de vue se justifie aisément si l'on considère la relative réactivité des radicaux HO_2 formés à partir de l'oxydation du formaldéhyde, composé intermédiaire de la réaction envisagée.

L'état stationnaire de vitesse est, dans ces conditions :

$$V_5 = \sqrt{\frac{u_0}{g_0}}. \tag{9}$$

La cinétique d'une réaction en chaînes faisant participer une réaction de rupture quadratique, plus complexe certes que celle d'une réaction en chaînes classique, semble cependant susceptible d'apporter de nouvelles informations sur certains processus réactionnels encore inexpliqués.

(1) N. N. SEMENOV, *Chemical kinetics and chain reactions*, Oxford, 1935.
(2) N. N. SEMENOV, *Some Problems of Chemical kinetics and Reactivity*, Pergamon Press, 1959.
(3) F. GAILLARD-CUSIN et H. JAMES, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(4) A. T. CONZE, F. GAILLARD-CUSIN et H. JAMES, *J. Chim. Phys.* (en cours de publication).

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude cinétique de la réaction du brome et de l'acétylacétate d'éthyle.* Note (*) de MM. **Jacques-Émile Dubois** et **Pierre Alcais**, présentée par M. Georges Champetier.

Le mécanisme classique de la réaction du brome et de l'acétylacétate d'éthyle en catalyse basique conduit à un schéma cinétique complexe. Les déterminations des constantes de vitesse des étapes d'énolisation et de réaction du brome et des énols sont possibles grâce à deux méthodes cinétiques différentes : si la méthode du « concentrostat coulométrique » est utile pour l'étude de l'énolisation, il a fallu faire appel à une méthode électrochimique spécialement adaptée, la « coulo-ampérométrie » pour mesurer la réactivité des énols.

Divers traitements d'un système de deux réactions consécutives du premier ordre à entité commune permettent de déterminer les constantes de vitesse de première et de deuxième énolisation. Bien que considérée classiquement comme instantanée, la réaction du brome avec les énols peut être suivie et sa vitesse semble très sensible aux effets de structure.

L'équilibre céto-énolique est l'un des réarrangements les plus étudiés en solution. Un tel système labile peut être caractérisé par deux données essentielles : la position de l'équilibre et la réactivité des formes en équilibre vis-à-vis d'un même réactif. Les mesures faites jusqu'ici ne concernent en général que le taux d'énol et la vitesse d'énolisation; elles n'ont pu être obtenues dans la majorité des cas qu'à partir de l'hypothèse de l'instantanéité de la réaction du brome avec les formes énoliques (énol et énolate). Si de nombreux travaux ont été consacrés aux composés monoénolisables (c'est-à-dire possédant un seul hydrogène mobile) peu de travaux concernent les composés à deux hydrogènes énolisables. Dans ce cas le schéma classiquement adopté pour cette réaction en catalyse basique a été proposé par R. P. Bell [1] et K. J. Pedersen [2].

$$\text{(I)}\qquad \mathrm{CH_3COCH_2CO_2Et} + \mathrm{H_2O} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{H_3O^+} + \mathrm{CH_3CO\overline{C}HCO_2Et}$$

$$\text{(II)}\qquad \mathrm{CH_3CO\overline{C}HCO_2Et} + \mathrm{H_3O^+} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \mathrm{H_2O} + \mathrm{CH_3}\underset{\substack{|\\ \mathrm{OH}}}{\mathrm{C}}\mathrm{{=}CHCO_2Et}$$

$$\text{(III)}\qquad \mathrm{CH_3CO\overline{C}HCO_2Et} + (\mathrm{Br_2})_a \overset{k_3}{\rightarrow} \mathrm{Br^-} + \mathrm{CH_3COCHBrCO_2Et}$$

$$\text{(IV)}\qquad \mathrm{CH_3}\underset{\substack{|\\ \mathrm{OH}}}{\mathrm{C}}\mathrm{{=}CHCO_2Et} + (\mathrm{Br_2})_a \overset{k_4}{\rightarrow} \mathrm{BrH} + \mathrm{CH_3COCHBrCO_2Et}$$

$$\text{(V)}\qquad \mathrm{CH_3COCHBrCO_2Et} + \mathrm{H_2O} \underset{k_{-5}}{\overset{k_5}{\rightleftharpoons}} \mathrm{H_3O^+} + \mathrm{CH_3CO\overline{C}BrCO_2Et}$$

$$\text{(VI)}\qquad \mathrm{CH_3CO\overline{C}BrCO_2Et} + \mathrm{H_3O^+} \underset{k_{-6}}{\overset{k_6}{\rightleftharpoons}} \mathrm{H_2O} + \mathrm{CH_3}\underset{\substack{|\\ \mathrm{OH}}}{\mathrm{C}}\mathrm{{=}CBrCO_2Et}$$

$$\text{(VII)}\qquad \mathrm{CH_3CO\overline{C}BrCO_2Et} + (\mathrm{Br_2})_a \overset{k_7}{\rightarrow} \mathrm{Br^-} + \mathrm{CH_3COCBr_2CO_2Et}$$

$$\text{(VIII)}\qquad \mathrm{CH_3}\underset{\substack{|\\ \mathrm{OH}}}{\mathrm{C}}\mathrm{{=}CBrCO_2Et} + (\mathrm{Br_2})_a \overset{k_8}{\rightarrow} \mathrm{BrH} + \mathrm{CH_3COCBr_2CO_2Et}$$

Dans le cas de l'acétylacétate d'éthyle bien que les étapes (I) et (V) d'énolisation aient déjà été suivies par les méthodes classiques de dosage, les résultats divergent sensiblement suivant les auteurs [(3), (4)]. Par contre les étapes (III), (IV), (VII) et (VIII) de réaction avec le brome, considérées comme instantanées n'ont jamais, à notre connaissance, fait l'objet de mesures.

Une étude complète de ces réactions nécessiterait la mesure des effets de milieu, de température et de structure sur les diverses constantes de vitesse. Avant d'aborder ces études et afin de préciser nos méthodes d'approche nous communiquerons dans cette Note quelques résultats préliminaires relatifs aux étapes d'énolisation et de réaction avec le brome. Ces mesures mettent en jeu différentes techniques électrochimiques mises au point ou adaptées pour ces cinétiques sur des systèmes labiles.

Vitesses d'énolisation. — A. Dans les conditions expérimentales où les étapes déterminant la vitesse sont celles d'énolisation, les équations cinétiques formelles sont équivalentes à celles de deux réactions consécutives du premier ordre ayant une entité commune. La détermination directe des constantes de vitesse à partir des courbes donnant la disparition du brome en fonction du temps n'est pas possible; le traitement mathématique (3) d'un tel système conduit à un calcul laborieux par approximations successives basé sur l'expression

$$\frac{2(R-1)\left(c-\frac{x}{2}\right)}{c} = (1-\varepsilon)(2R-1)e^{-k_1 t} - (1-R\varepsilon)^{-k_5 t},$$

x étant la concentration en brome;
c la concentration initiale en céto-ester;
ε le taux d'énol et $R = k_5/k_1$.

TABLEAU I.

Constantes de vitesse d'énolisation.
Solvant = eau + 0,2 mole.l^{-1} NaBr — 25°C.

	Méthode graphique.	Méthode par approximations successives.
k_1 (*)	0,0730	0,0736
k_5	0,99	0,96
$\frac{\Delta k_1}{k_1}$	1 %	1 %
$\frac{\Delta k_5}{k_5}$	6 %	10 %

(*) k mesuré en mn^{-1} par la méthode du concentrostat coulométrique (7).

Il nous a semblé plus simple d'adapter à ce cas un traitement graphique, proposé par C. G. Swain (5), qui permet d'obtenir plus facilement et avec

une précision analogue les constantes de vitesse de première et de seconde énolisation.

Ce procédé consiste à déterminer les constantes k_1 et k_5 en superposant les abaques représentatifs de $k_5/k_1 = (k_1 t)\, n\,\%$ pour trois degrés d'avancements différents ($n\,\% = 15$, $n\,\% = 30$ et $n\,\% = 70$).

Nos résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau I qui rassemble les constantes de vitesse obtenues par les deux méthodes dans le cas de l'acétyl acétate d'éthyle et la précision relative de ces déterminations.

B. En vue de vérifier les valeurs absolues des constantes de vitesse k_5 ainsi déterminées, nous avons mesuré directement la vitesse de deuxième énolisation sur le dérivé α bromé préparé par ailleurs ([6]) et exempt de dérivé γ bromé.

Les exemples choisis (tableau II) confirment que la constante expérimentale de premier ordre k_5 correspond à deux températures différentes, à celle calculée par les méthodes précédentes.

TABLEAU II.

Constantes de vitesse de seconde énolisation.

Solvant = 30 % MeOH-eau + 0,2 mole.l^{-1} NaBr.

t (°C).	k_5 mesuré.	k_5 calculé.
32,80	0,78 ± 0,03	0,70 ± 0,05
17,30	0,40 ± 0,02	0,35 ± 0,02

Dans le tableau III nos résultats sont comparés à ceux obtenus par d'autres auteurs et il en ressort que nos valeurs sont en accord avec celles de K. J. Pedersen.

TABLEAU III.

Comparaison des résultats (eau, 25° C).

Mesures.	R. P. Bell.	K. J. Pedersen.	Ce travail.
$\dfrac{k_5}{k_1}$	5	10-11	12-13

Vitesse de la réaction du brome avec les énols. — Le traitement mathématique des expressions cinétiques montre qu'il est possible de suivre directement la réaction avec le brome des seules quantités d'énol et d'énolate présentes à l'équilibre [réactions (III), (IV), (VII) et (VIII)] : mais seules des méthodes cinétiques extrêmement rapides peuvent convenir. Dans ce but la couloampérométrie, méthode électrochimique basé sur l'emploi de très faibles quantités de réactif a été mise au point ([8]).

Les premières mesures effectuées dans l'eau comme solvant ont montré que ces réactions sont trop rapides ($k > 10^8$ l.mole^{-1}.mn^{-1}) pour pouvoir être suivies facilement, aussi avons nous choisi comme solvant le méthanol additionné de 0,2 mole.l^{-1} de bromure de sodium. Les résultats dans

le cas de l'acétylacétate d'éthyle et de son dérivé α bromé sont rassemblés dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

Réaction du brome et des énols.

σ, écart type ; n, nombre de mesures ; k, en $l.mole^{-1}.mn^{-1}$.

Composés.	k.	σ.	n.
$CH_3COCH_2CO_2C_2H_5$..................	$8,10.10^6$	$0,23.10^6$	13
$CH_3COCHBrCO_2C_2H_5$.................	$6,90.10^4$	$0,23.10^4$	7

Si l'on suppose que le brome réagit plus rapidement avec l'énolate qu'avec l'énol, les constantes de vitesse ainsi mesurées sont sensiblement égales aux constantes k_4 et k_8 de réaction du brome avec les énols ; l'ordre de la réaction est en effet très voisin de deux, et les mesures effectuées sur des mélanges céto-énoliques de taux différents en énol conduisent à des résultats identiques.

Bien que relatives à deux solvants distincts (le choix d'un même solvant ne tendant d'ailleurs qu'à amplifier les écarts) les constantes de vitesse d'énolisation et de réaction des énols avec le brome diffèrent donc considérablement ($k_1 = 0{,}073\ mn^{-1}$, $k_4 = 8{,}10.10^6\ l.mole^{-1}.mn^{-1}$). Cependant la réactivité du dérivé α bromé de l'acétylacétate d'éthyle, 100 fois moins réactif que l'acétylacétate d'éthyle lui-même, laisse prévoir pour les réactivités des énols vis-à-vis du brome, des effets de structure appréciables.

L'étude de ces effets sera abordée dans une prochaine Note.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) R. P. BELL, *The proton in Chemistry*, Methuen, Londres, 1959.
(2) K. J. PEDERSEN, *J. Phys. Chem.*, 38, 1934, p. 619.
(3) K. J. PEDERSEN, *J. Phys. Chem.*, 37, 1933, p. 751 ; 38, 1934, p. 601 ; *Acta Chem. Scand.*, 2, 1948, p. 252.
(4) R. P. BELL et E. GELLES, *Proc. Roy. Soc.*, A 198, 1949, p. 308.
(5) C. G. SWAIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1696.
(6) J. W. BRUHL, *Ber.*, 36, 1903, p. 1731.
(7) J.-E. DUBOIS, G. MOUVIER et P. ALCAIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 209 ; J.-E. DUBOIS et G. MOUVIER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1104.
(8) J.-E. DUBOIS, P. ALCAIS et G. BARBIER, *J. Electro. analyt. Chem.*, 1964 (sous presse).

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie organique physique, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Comparaison de la dispersion de la capacité différentielle des électrodes de platine lisse monocristallin au contact d'une solution électrolytique aqueuse ou d'un mélange de sels fondus.* Note (*) de MM. **Jean Clavilier** et **Roger Pineaux**, présentée par M. Georges Champetier.

La dispersion avec la fréquence de la capacité mesurée a été expliquée par l'influence des facteurs suivants :

a. Rugosité de la surface de l'électrode (1).

b. Existence dans la solution, à l'état de traces, de substances participant à des réactions de dépolarisation de l'électrode (2).

c. Existence de substances participant à des réactions d'adsorption-désorption (3).

d. Effet d'écran dû au support de l'électrode qui perturbe le champ électrique alternatif de mesure (3).

e. Existence, dans le champ alternatif de mesure, de phénomènes de relaxation liés aux dipôles de solvant au contact de l'électrode (4).

f. Existence de causes purement électriques qu'on peut éliminer telles que les capacités parasites réparties dans les circuits de mesures ou l'impédance du circuit de polarisation qui perturbe la réponse du pont aux basses fréquences (5).

Les méthodes expérimentales et les systèmes électrochimiques sur lesquels nos résultats ont été obtenus sont décrits dans deux Notes précédentes [(6), (7)].

Nous donnerons ici une description détaillée de la préparation des électrodes. Un fil de platine est fondu dans la flamme oxydante d'un chalumeau à gaz, il se forme à l'extrémité du fil une goutte de métal en fusion, le déplacement de la flamme commandée par une crémaillère permet d'obtenir un mouvement précis et lent de la zone de fusion à l'intérieur de la goutte. On observe la fusion et la cristallisation du métal sur l'image de cette goutte projetée sur un écran.

Les électrodes sphériques ainsi préparées sont constituées d'un cristal unique. Voici quelques remarques qui établissent cette structure. Il existe sur les électrodes des facettes diamétralement opposées et rigoureusement parallèles. Les orientations relatives de ces facettes se retrouvent sur chaque électrode. L'attaque chimique à l'eau régale se fait de façon préférentielle sur les parties sphériques et laisse inaltérés les plans cristallins correspondant aux facettes. La répartition de ces plans correspond bien à celle qu'on peut s'attendre à trouver sur un cristal à réseau cubique comme celui du platine. La structure monocristalline a été également établie par une diffraction de rayons X. Cette méthode permet d'obtenir des monocristaux dont le diamètre varie de 0,5 à 1,8 mm.

D'après les figures 1 et 2 nous pouvons écrire les relations suivantes entre les grandeurs expérimentales qui caractérisent la dispersion :

$$\frac{1}{C_s} = a \log f + b, \qquad (1)$$

$$R_s = R_e + \frac{a_1}{f}. \qquad (2)$$

Dans ces relations C_s et R_s représentent les valeurs de la capacité et de la résistance du schéma série pour lesquelles le pont est équilibré à la fréquence f, a, b, a_1, sont des constantes auxquelles nous tenterons plus

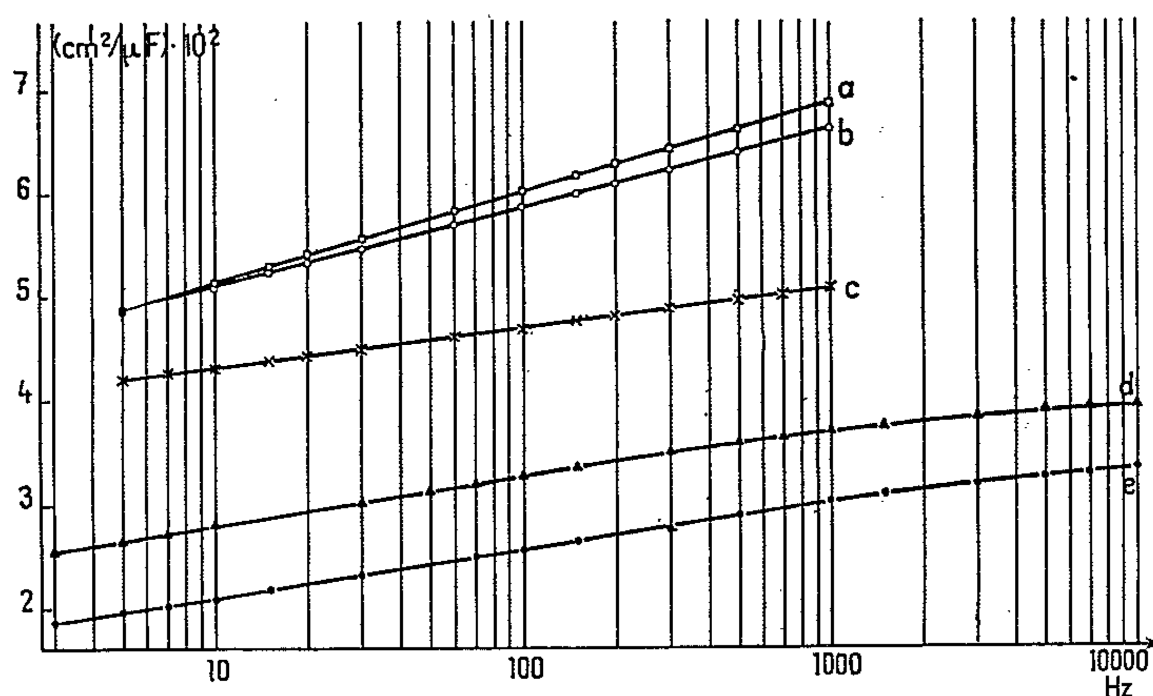


Fig. 1. — *a*. Solution KCl M/30 ; — 100 mV (e. c. s.). *b*. Solution KCl M/300 ; + 240 mV (e. c. s.). *c*. Solution KCl M/300 ; + 750 mV (e. c. s.). *d*. Eutectique fondu 135°C ; circuit ouvert. *e*. Eutectique fondu 135°C ; — 200 mV (Ag/AgCl).

loin de donner une signification physique, R_e est le terme dû à la résistance de l'électrolyte. On voit sur les figures pour différentes polarisations de l'électrode le grand domaine de validité des relations (1) et (2) dans le cas de l'interface platine-solution aqueuse (KCl) à 25°C ou de l'interface platine-eutectique anhydre fondu à 135°C (NO_3Li, NO_3Na, NO_3K).

Ces relations sont toujours vérifiées avec les électrodes de platine, les électrodes polycristallines lisses ne semblent pas se distinguer des électrodes monocristallines.

Cette identité des résultats relatifs à des électrodes de platine, au contact de milieux électrolytiques de composition et de structure aussi différentes que les solutions aqueuses diluées et un mélange de sels fondus anhydres nous incite à rechercher l'origine de la dispersion, étudiée ici, dans des propriétés particulières de l'électrode et non de l'électrolyte ni dans aucune des causes (*a*), (*b*), (*c*), (*d*), (*f*) citées au début de cette Note car dans nos expériences nous avons pris soin d'en reconnaître les effets et de les éliminer.

Une voie de recherche sur l'origine des lois observées serait indiquée par une théorie aboutissant à des relations du type (1) et (2) proposées par L. Young [8] applicable aux électrodes recouvertes d'un film d'oxyde [9]

qui ne fait intervenir, comme dans nos expériences, que des propriétés de l'électrode. Cette théorie est uniquement fondée sur l'hypothèse de l'existence, dans un film superficiel, d'un gradient de résistivité, la répartition de la résistivité obéit à la relation $\rho(x) = \rho(0)\exp(x/K)$ comptée suivant la normale à la surface (supposée plane), $\rho(x)$ représente la résistivité du film à l'abscisse x, l'origine des abscisses étant du côté métal, $\rho(0)$ la résistivité à l'origine, K une constante caractéristique du film qui doit dépendre de sa nature.

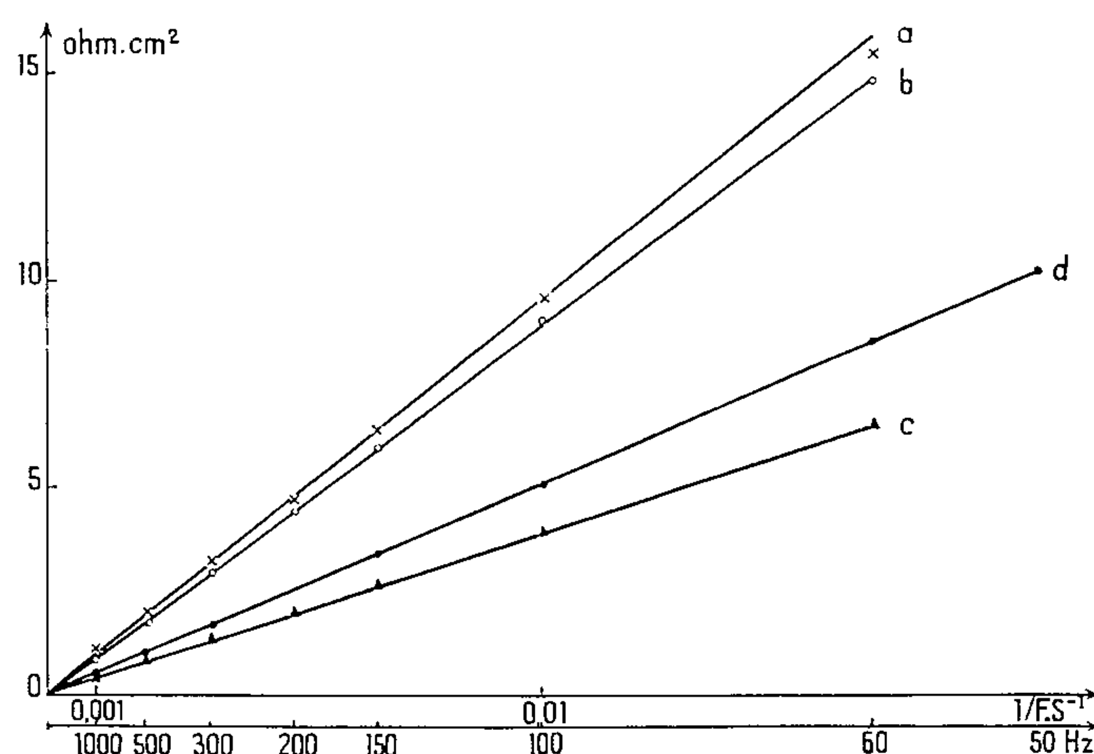


Fig. 2. — *a*. KCl M/30; — 100 mV (e. c. s.). *b*. KCl M/300; + 240 mV (e. c. s.). *c*. KCl M/300; + 750 mV (e. c. s.). *d*. Eutectique 135°C; — 200 mV (Ag/AgCl), potentiel d'équilibre.

On trouvera dans la référence ([8]) le détail du calcul donnant les expressions de 1/C et de R en fonction de la fréquence f, pour une association en série

$$\frac{1}{C} = \frac{4\pi 9.10^{11} d}{\varepsilon S} \frac{1}{\log\frac{\rho(d)}{\rho(0)}}\left[\log f + \log\frac{\varepsilon\rho(d)}{18.10^{11}}\right],$$

$$R = \frac{4\pi 9.10^{11} d}{\varepsilon S} \frac{1}{\ln\frac{\rho(d)}{\rho(0)}} \frac{1}{4f},$$

qu'on écrira sous la forme

$$\frac{1}{C} = A\log f + B, \qquad R = \frac{A_1}{f}.$$

Le calcul théorique prévoit

$$(3) \qquad \frac{A}{A_1} = 9,2.$$

Nous avons réuni dans le tableau ci-après les valeurs numériques de a, a_1, a/a_1 dans le cas de l'électrode au contact de l'eutectique ou d'une solution aqueuse de chlorure de potassium.

	Eutectique $NO_3Li/NO_3Na/NO_3K$.		Solutions aqueuses KCl.		
	Non polarisée.	— 200 mV (Ag/AgCl).	M/30 — 100 mV (e.c.s.).	M/300 + 240 mV (e.c.s.).	M/300 + 750 mV (e.c.s.).
a	$49,0.10^2$	$47,5.10^2$	$87,0.10^2$	$78,0.10^2$	$37,9.10^2$
a_1	$5,2.10^2$	$5,10.10^2$	$9,75.10^2$	$9,0.10^2$	$3,99.10^2$
$\frac{a}{a_1}$	9,60	9,12	8,96	8,65	9,50

Il est possible d'identifier A et A_1 aux valeurs expérimentales a et a_1 mais on ne peut le faire pour B et b car dans la valeur expérimentale intervient la capacité due au film et la capacité de la couche double.

Les données manquent actuellement sur les constantes physiques des films superficiels dont cette théorie révélerait l'existence. Il faut remarquer que, d'après la théorie, les différentes pentes constatées aux différents potentiels avec les solutions aqueuses ne peuvent s'expliquer que par le changement des constantes K et ε, c'est-à-dire par un changement dans la nature du film.

Une théorie plus générale exposée par Winckel et de Groot [10] permet de rendre compte de la relation (3) dans le cas où les films superficiels qui sont responsables de la dispersion ont une épaisseur très faible. C'est en effet la principale difficulté introduite par la théorie de Young que d'admettre un gradient de résistivité représenté par une fonction continue pour les films composés de quelques couches atomiques; or ce qu'on sait des films formés sur le platine, nous indique que ce sont des films dont l'épaisseur ne dépasse jamais quelques couches atomiques. La seconde théorie écarte donc cette difficulté fondamentale.

En résumé, nous pouvons dire qu'en dehors de toute interprétation théorique les lois expérimentales (1) et (2) sont indépendantes de la nature et de la structure de l'électrolyte aqueux ou de l'électrolyte fondu et doivent avoir leur origine dans les propriétés de l'électrode.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) R. Parsons, *Modern Aspects of Electrochemistry*, I, J. O'M Bockris Ed. Butterworths, London, 1954, p. 143.
(2) D. C. Grahame, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1736.
(3) D. C. Grahame, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 301.
(4) J. O'M Bockris et B. E. Conway, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 707.
(5) B. B. Damaskine, *J. Chim. Phys. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 32, 1958, p. 2199.
(6) J. Clavilier, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3889.
(7) R. Pineaux, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1790.
(8) L. Young, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 1250.
(9) N. G. Bardina et P. D. Lukovtsev, *J. Chim. Phys. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 37, 1963, p. 1008.
(10) P. Winkel et D. G. de Groot, *Philips Res. Repts.*, 13, 1958, p. 489.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la pureté de l'aluminium de titre élevé sur la cinétique de sa recristallisation.* Note (*) de MM. **Robert Fromageau** et **Philippe Albert**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié l'influence du degré de pureté sur la cinétique de la recristallisation de l'aluminium, après laminage à la température de l'azote liquide. Les vitesses de germination et de croissance des cristaux ainsi que les énergies d'activation correspondantes ont été déterminées pour des monocristaux de même orientation et pour des échantillons polycristallins.

Dans une Note précédente nous avons défini les conditions expérimentales d'étude de la cinétique de la recristallisation de monocristaux d'aluminium déformés par laminage ([1]). Nous avons montré l'influence, sur cette cinétique, de l'orientation du monocristal par rapport au plan et à la direction de laminage ([2]). Pour cette étude nous avions utilisé trois monocristaux A, B et C dont la résistivité électrique exprimée par le rapport $\rho_{20,4^\circ K}/\rho_{293^\circ K}$ est de l'ordre de 600 à 700.10^{-6}. Pour l'aluminium industriel raffiné par double électrolyse de titre 99,997 qui a servi à obtenir ces monocristaux, ce rapport se situe entre 850 et 900.10^{-6}. Dans cette nouvelle étude, nous avons appliqué au métal de départ la méthode de la zone fondue, qui nous a fourni un barreau monocristallin. Dans une portion de ce barreau présentant un rapport $\rho_{20,4^\circ K}/\rho_{293^\circ K}$ égal à 360.10^{-6}, nous avons découpé un monocristal que nous appellerons Z. F. C. (du fait qu'il a même orientation que le monocristal C : (112) $[1\bar{1}\bar{1}]$ précédemment étudié). Il a été laminé à la température de l'azote liquide à un taux de réduction de 97 %.

La texture de déformation du monocristal Z. F. C. après laminage à la température de l'azote liquide ne présente aucune différence sensible avec celle du monocristal C. Par contre, la variation de pureté entre ces deux échantillons a une action importante sur la cinétique de leur recristallisation (tableau I). Nous voyons que les valeurs des vitesses de germination des cristaux (V_G) croissent considérablement lorsque la pureté augmente. Toutefois, les températures θ_G d'apparition des premiers germes cristallins visibles par diffraction des rayons X après des recuits isochrones de 20 h ainsi que les vitesses de croissance des cristaux (V_C) sont peu différentes entre les monocristaux C et Z. F. C. D'autre part, lorsque la pureté augmente, l'énergie d'activation relative à la germination ΔH_G n'est pas modifiée alors que l'énergie relative à la croissance ΔH_C diminue. Les courbes de la figure 1 permettent de comparer ces résultats à ceux relatifs aux deux autres monocristaux A et B de même pureté que C. Pour la germination, les quatre droites relatives à A, B, C et Z. F. C. ont des pentes voisines, l'énergie d'activation ΔH_G semble donc peu sensible aux variations de l'orientation et de la pureté. On peut remarquer égale-

ment que l'influence de ces deux facteurs est plus importante à toute température sur les vitesses de germination que sur les vitesses de croissance des cristaux.

TABLEAU I.

Influence de la pureté sur la recristallisation d'échantillons monocristallins de même orientation déformés par laminage à la température de l'azote liquide.

	V_G ($cm^{-3}.s^{-1}$).		V_C ($cm.s^{-1}$).		ΔH_G	ΔH_C	θ_G
	0° C.	—30° C.	0° C.	—30° C.	(cal/at-g).	(cal/at-g).	(°C).
Monocristal C.....	28 500	970	$10,6.10^{-5}$	43.10^{-7}	14 800	14 000	—60
Aluminium purifié par zone fondue orientation C...	160 000	5 600	10.10^{-5}	70.10^{-7}	14 700	12 000	—65

D'autre part, nous avons étudié l'influence de la variation de la pureté sur la recristallisation de quatre échantillons polycristallins laminés à la température de l'azote liquide. Les puretés de ces échantillons sont celles de deux aluminiums industriels de double électrolyse de titres 99,994 et 99,997 et celles de ces mêmes métaux après purification par zone fondue.

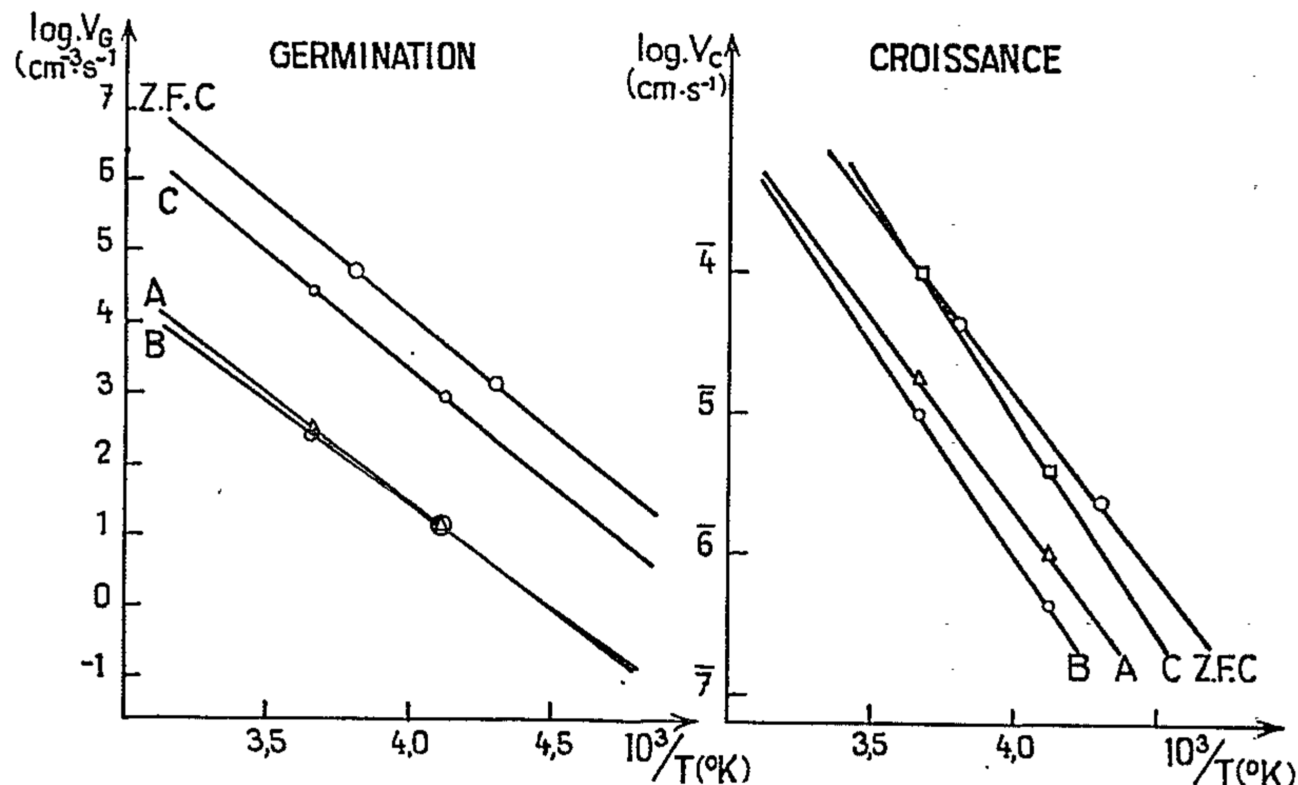


Fig. 1. — Variation des vitesses de germination et de croissance des cristaux avec la température dans l'aluminium monocristallin.
Orientations de A : (111) $[1\bar{1}0]$, de B : $(1\bar{1}0)$ [111] et de C et Z. F. C. : (112) $[11\bar{1}]$.

Le comportement du métal de titre 99,994 purifié a été étudié par Dimitrov ([3]) sur la partie médiane d'un lingot de zone fondue refondue pour l'homogénéiser. Comme pour les monocristaux, nous voyons sur les courbes de la figure 2 que V_C semble moins affectée que V_G par la variation de la pureté. La pente d'une droite relative à la vitesse de croissance des cristaux pour un métal purifié est plus faible que celle relative à son métal de départ. L'énergie d'activation ΔH_C semble donc diminuer lorsque la pureté augmente. Les pentes des droites relatives à la vitesse de germination des cristaux sont différentes pour les deux métaux de départ,

mais la pente relative à l'un ou à l'autre de ces métaux reste la même après purification. L'énergie d'activation ΔH_G semble donc ne pas être sensible à l'augmentation de la pureté due au traitement par fusion de zone pour les deux métaux de double électrolyse que nous comparons. Par contre, elle semble dépendre du choix du métal initial. Les valeurs de ΔH_G et de ΔH_C pour les quatre échantillons sont reportées dans le tableau II.

Tableau II.

Influence du choix du métal et de l'augmentation de pureté sur les énergies d'activation de germination et de croissance des cristaux.

	ΔH_G (cal/at-g).	ΔH_C (cal/at-g).
Aluminium 99,994	18 300	13 500
Aluminium 99,994 purifié par fusion de zone	18 000	13 100
Aluminium 99,997	14 000	14 000
Aluminium 99,997 purifié par fusion de zone	14 300	12 200

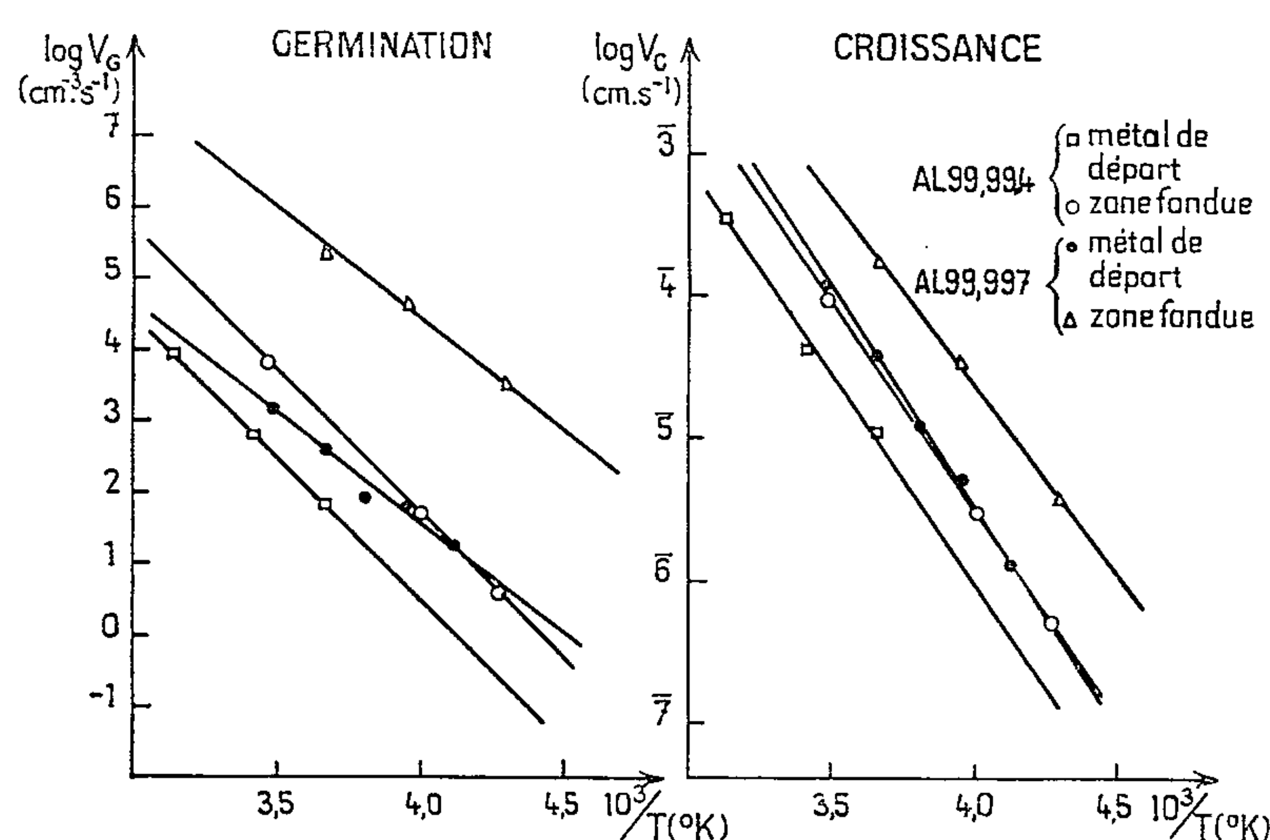


Fig. 2. — Variation des vitesses de germination et de croissance des cristaux avec la température dans l'aluminium polycristallin avant et après purification.

Enfin, en comparant les courbes de cinétique de la germination pour nos échantillons (nombre de germes en fonction du temps de recuit à une certaine température), nous avons constaté que les temps d'incubation τ sont notablement différents. Nous avons défini ce temps d'incubation comme la distance à l'origine du point d'intersection de la tangente au point d'inflexion de la courbe et de l'axe des abscisses. Dans la figure 3, nous avons porté la valeur du logarithme de τ en fonction de la température de recuit pour plusieurs échantillons. Les droites obtenues montrent que τ dépend de la pureté. En effet, à toute température, les valeurs les plus faibles de τ correspondent au métal de zone fondue et les plus fortes

au métal le moins pur. On remarquera que les droites relatives aux monocristaux B et C sont situées de part et d'autre de celle relative à l'aluminium 99,997 de pureté inférieure. La valeur de τ dépend donc également de l'orientation des monocristaux. D'une manière générale, pour tous nos échantillons, lorsque les vitesses de germination et de croissance des cristaux augmentent, le temps d'incubation diminue (*fig.* 1 et 2).

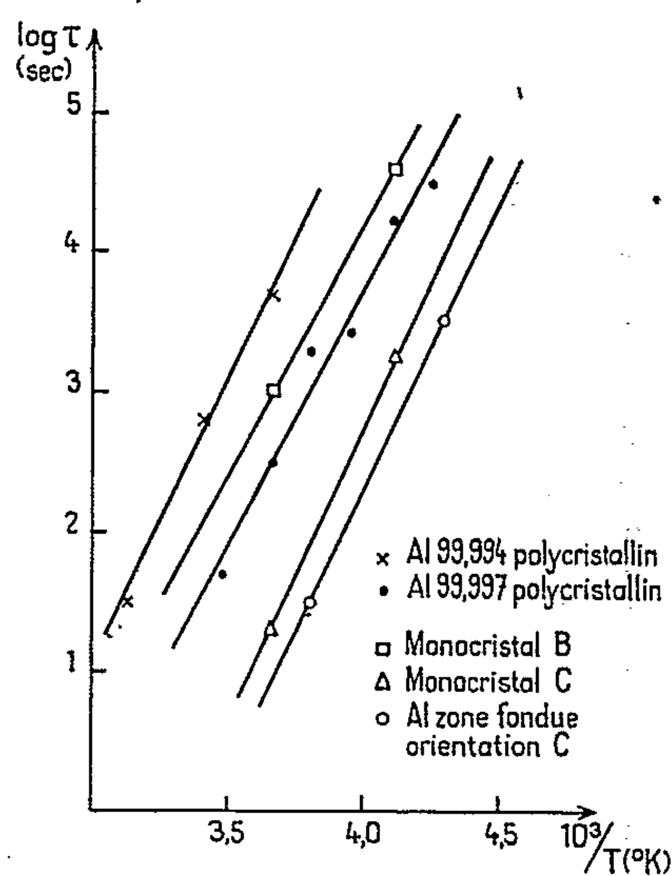


Fig. 3. — Variation du temps d'incubation relatif à la germination des cristaux avec la température de recuit.

En conclusion, nous avons mis en évidence séparément l'influence de l'orientation et de la pureté sur la recristallisation de l'aluminium de titre élevé. Les vitesses de germination sont nettement plus sensibles que les vitesses de croissance des cristaux au degré de pureté, bien entendu lorsqu'on compare des monocristaux de même orientation. Enfin, nous avons observé que, d'une manière générale, lorsque les vitesses de germination des cristaux augmentent, les temps d'incubation diminuent.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

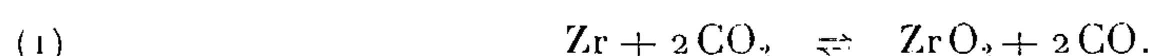
(1) R. Fromageau et Ph. Albert, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 199.
(2) R. Fromageau, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4667.
(3) O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 265; *Mémoires scientifiques de la Revue de Métallurgie*, 57, n° 10, octobre 1960, p. 787.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Seine.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les réactions entre le zirconium et le gaz carbonique aux températures élevées.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Guerlet** et **Pierre Lehr**, présentée par M. Georges Chaudron.

Aux températures élevées, en atmosphère non renouvelée, l'oxydation du zirconium par le gaz carbonique correspond à une diffusion simultanée du carbone et de l'oxygène vers le métal, à travers le film superficiel constitué par un mélange de zircone monoclinique et d'une phase de type oxycarbure.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que la réaction entre le zirconium et le gaz carbonique à des températures comprises entre 600 et 850°C conduit, lorsqu'on opère sous une circulation du gaz, à la formation sur le métal d'une couche de zircone monoclinique selon la réaction



$$(1) \qquad Zr + 2\,CO_2 \rightleftarrows ZrO_2 + 2\,CO.$$

En outre, l'atmosphère étant renouvelée, la pression partielle de l'oxyde de carbone reste toujours faible et l'intervention de la réaction



$$(2) \qquad Zr + 2\,CO \rightleftarrows ZrO_2 + 2\,C$$

est négligeable.

Dans la présente Note, nous décrivons des essais effectués à température supérieure à 1000°C, en atmosphère confinée, les échantillons de zirconium étant enfermés dans un tube rempli au départ de gaz carbonique sous pression atmosphérique. Dès la mise en température des échantillons, on osberve une chute très rapide de pression résultant de l'intervention de la réaction (2). La température étant suffisamment élevée, on doit s'attendre à ce que le carbone libéré par cette réaction diffuse à travers la couche d'oxyde formée initialement sur le métal et réagisse avec le zirconium sous-jacent pour donner naissance au carbure selon la réaction schématique $Zr + C \rightleftarrows ZrC$.

Les couches de produits de corrosion formés sur les échantillons maintenus 1 h à 1200°C, sont blanches en surface, noires dans les régions internes par suite de la présence de carbone à l'état libre, et présentent une coloration brun rougeâtre au contact du métal. D'après l'observation micrographique sur coupe (*fig.* 1) et l'analyse par diffraction X, ces produits de corrosion correspondent principalement à deux phases différentes, l'une étant de la zircone monoclinique (phase la plus foncée sur la figure 1), l'autre étant une phase de type carbure cubique à faces centrées, type NaCl, mais contenant des proportions notables d'oxygène en solution (phase claire, *fig.* 1). Des fissures sont présentes dans ces couches et sont localisées au sein de cette phase carbure, de dureté plus élevée. L'interface de séparation avec le métal (solution saturée d'oxygène dans le zirconium α) est très irrégulier. Un examen par rayons X de ces couches à différentes profondeurs indique que la phase carbure est prépondérante au contact

du métal et que sa proportion décroît lorsqu'on s'éloigne vers la surface externe.

Ces observations s'interprètent de la manière suivante : dès la mise en température des échantillons, sous atmosphère de gaz carbonique, se forme à la surface du métal un film de zircone. L'atmosphère s'enrichit progressivement en oxyde de carbone et est, dès lors, non seulement oxydante, mais également carburante [réaction (2)]. Il se produit un dépôt de carbone qui, étant donné la température élevée, peut diffuser à travers l'oxyde formé. La réaction correspond alors à une diffusion



Fig. 1. — Zirconium oxydé 1 h à 1200°C sous gaz carbonique en milieu confiné. Interface métal-oxyde (G × 570).

simultanée du carbone et de l'oxygène vers le métal. L'oxygène arrivant au contact du métal réagit pour former la zircone. Mais simultanément, il se dissout pour une part notable dans le métal sous-jacent, en entraînant la transformation $Zr_\beta \rightarrow Zr_\alpha$ et en donnant naissance à une solution solide α, de composition proche de la saturation (29 at. %) à l'interface métal-oxyde. Le carbone, par contre, très peu soluble dans le zirconium, s'accumule à l'interface et réagit pour former du carbure de zirconium. Cette phase carbure se forme donc directement à partir de la phase zirconium α saturée en oxygène et, en conséquence, contient une proportion notable d'oxygène : *ses raies de diffraction X sont très élargies.*

Si l'on soumet ces couches de produits de corrosion détachées du métal à un recuit à 1500°C sous argon, les raies de diffraction élargies de cette phase carbure se résolvent en doublets, indiquant la présence, à côté du carbure ZrC contenant vraisemblablement une certaine quantité d'oxygène

en solution, d'une phase isotype de formule ZrO_xC_y, de structure également cubique à faces centrées, mais de *paramètre plus faible* et plus riche en oxygène que la phase carbure ZrC ([2]).

L'existence de cette phase oxycarbure ZrO_xC_y a été confirmée par des essais de synthèse directe à partir de mélanges, zircone, carbure et carbone : par réaction de 2 h à 1700°C sous atmosphère d'argon, de mélanges de composition $ZrO_2 + ZrC + C$, l'analyse aux rayons X des produits obtenus (*fig.* 2 *b*) révèle l'existence des raies dédoublées,

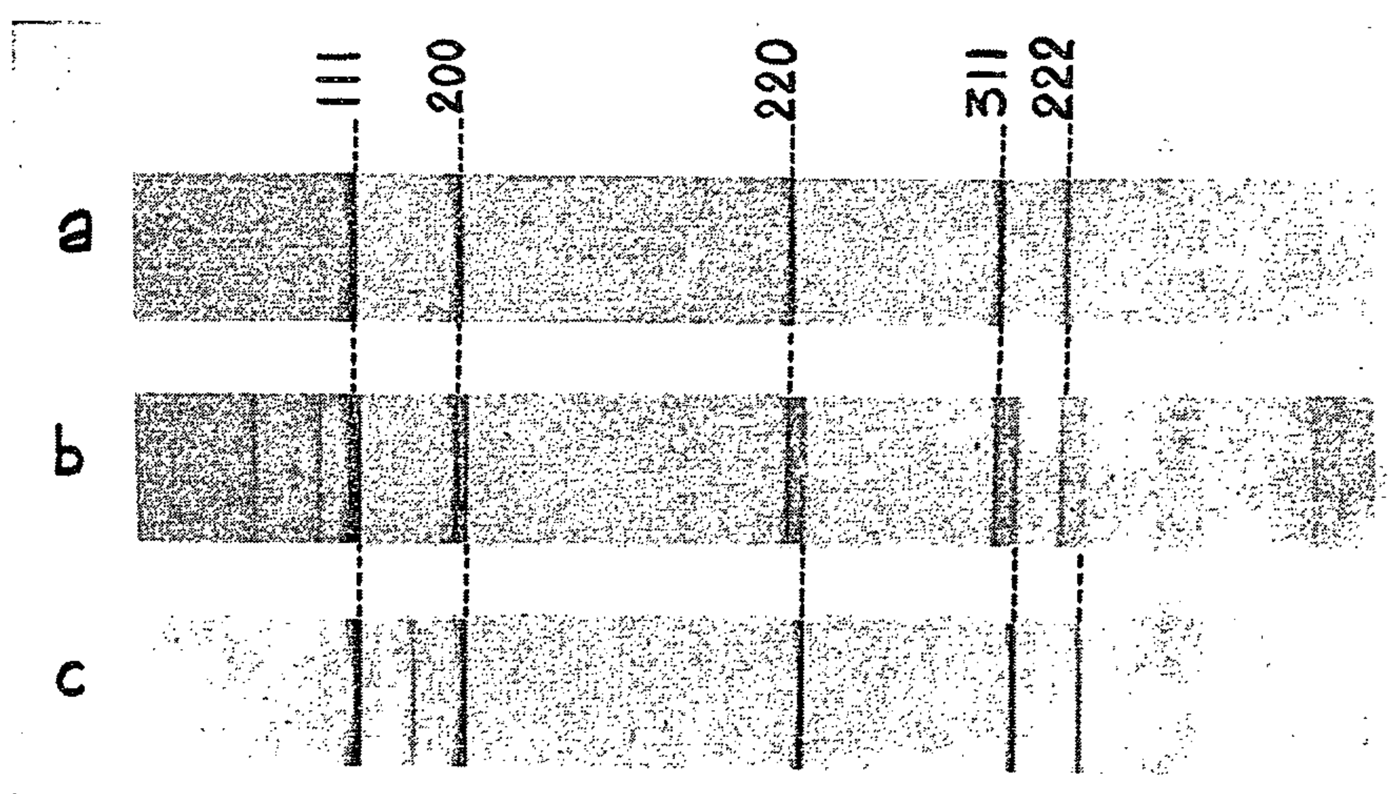


Fig. 2.

a. Carbure de zirconium ZrC préparé par réaction directe de Zr + C à 1500°C sous vide. Structure c. f. c. type NaCl (a = 4,699 Å).

b. Mélange $ZrO_2 + ZrC + C$ ayant réagi 2 h à 1700°C sous argon. Traces de ZrO_2; phase ZrC; phase ZrO_xC_y.

c. Mélange $3ZrO_2 + 5ZrC + C$ ayant réagi 2 h à 1800°C. Traces de zirconium α; phase oxycarburée ZrO_xC_y (a = 4,633 Å).

d'intensités comparables, dues à la phase carbure ZrC et à la phase oxycarbure ZrO_xC_y ainsi que de raies d'intensités très faibles dues à de la zircone monoclinique. Par réaction à 1800°C, d'un mélange de composition $3ZrO_2 + 5ZrC + C$, le diagramme de diffraction obtenu (*fig.* 2 *c*), ne révèle que les raies d'une phase ZrO_xC_y et des raies très faibles dues au zirconium hexagonal. Le produit obtenu est presque complètement fritté. Sa structure (*fig.* 3) est à gros grains aux joints desquels est rassemblée la phase métallique zirconium. L'analyse chimique du produit montre qu'il correspond à la formule $ZrO_{0,22}C_{0,38}$. On peut considérer que cette phase oxycarburée dérive d'un composé hypothétique de formule ZrO-ZrC, de structure cubique à faces centrées, où les sites octaédriques seraient occupés par les atomes de carbone ou d'oxygène. Le composé obtenu est donc très lacunaire en oxygène et en carbone.

Ces faits indiquent qu'il n'est possible d'introduire de l'oxygène dans la structure du carbure ZrC que jusqu'à une certaine teneur, au-delà de laquelle apparaît une seconde phase oxycarburée, isotype et de paramètre plus faible.

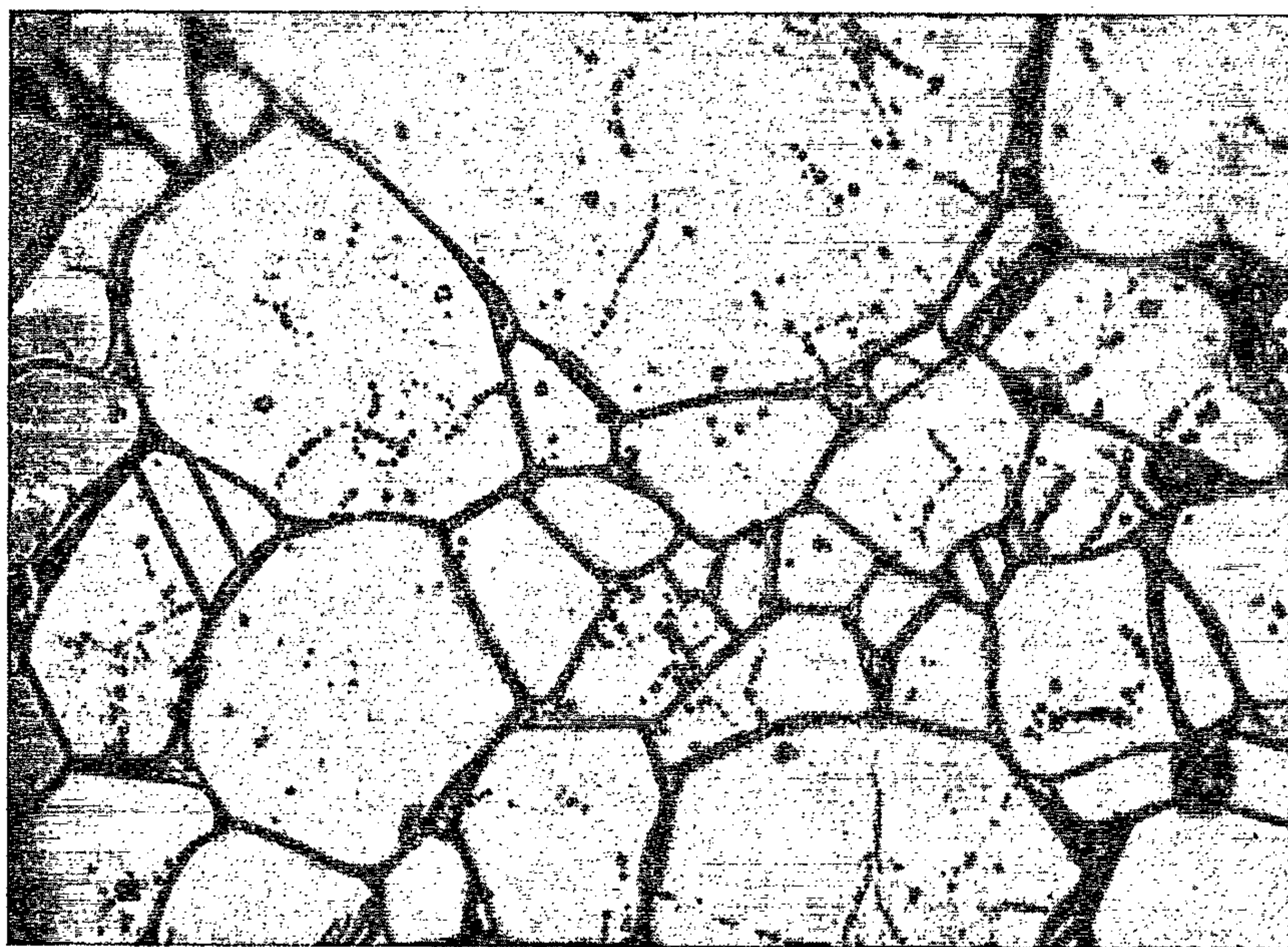


Fig. 3. — Mélange $3ZrO_2 + 5ZrC + C$ porté à 1800°C, sous argon. Structure du composé oxycarburé $ZrO_{0,22}C_{0,38}$ (G × 600).

La corrosion du zirconium par le gaz carbonique en atmosphère confinée conduirait aux températures supérieures à 1000°C à la formation d'une phase oxycarbure de composition variable en oxygène et s'étendant jusqu'à une sursaturation expliquant l'élargissement considérable des raies de diffraction.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) J. P. Guerlet et P. Lehr, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 930.

(2) F. Leprince-Ringuet, A. M. Lejus et R. Collongues, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 221.

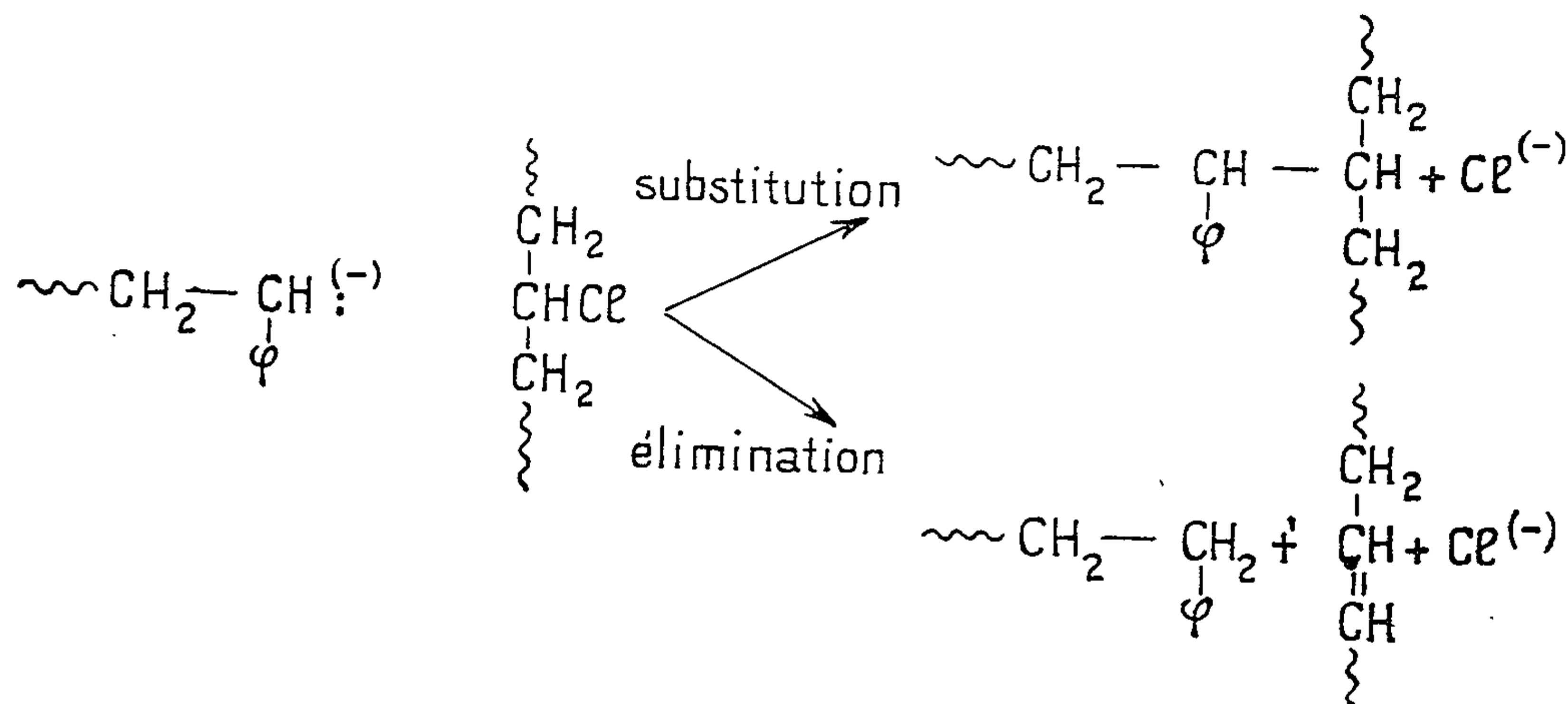
(Centre d'Études de Chimie métallurgique, C. N. R. S., 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation, par voie anionique, de copolymères greffés polystyrène sur chlorure de polyvinyle.* Note (*) de MM. **Paul Rempp**, **Jacques Parrod**, **Gilbert Laurent** et **Yves Gallot**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons décrit récemment [(1), (2)] une méthode de greffage qui permet de fixer des chaînes de polystyrène sur un squelette constitué de polyméthacrylate de méthyle. Cette méthode est dite de greffage par désactivation carbanionique, car on y utilise la réactivité des carbanions terminaux des polymères « vivants » (3), qu'on fait réagir sur des fonctions ester portées par la chaîne de polyméthacrylate de méthyle. On peut atteindre ainsi des taux de greffage élevés.

Nous avons cherché à adapter cette méthode de greffage au cas du système polystyrène-chlorure de polyvinyle. Nous décrirons dans la présente Note la technique employée et les résultats auxquels nous sommes parvenus.

L'action de composés organométalliques sur le chlorure de polyvinyle n'est pas univoque : nous avons montré, dans un précédent travail (4), que la réaction de substitution est souvent accompagnée d'une autre : l'élimination de HCl. Leur importance relative dépend de la basicité du carbanion et de la nature du contre-ion.



Pour favoriser la réaction de substitution on a avantage à utiliser des composés organolithiens, et à opérer dans des solvants de faible polarité. Appliqués au greffage de chaînes de polystyrène, ces résultats conduisent à opérer de la façon suivante : le polystyrène « vivant » est obtenu en provoquant la polymérisation du styrène par le butyl-lithium en milieu benzénique. Cette solution est mélangée à une solution de chlorure de

polyvinyle dans le tétrahydrofuranne, de sorte que la réaction de greffage se déroule en milieu binaire.

La polymérisation du styrène s'effectue à 50°C, dans un ballon muni d'un agitateur et d'une circulation d'argon; le rendement est quantitatif, en moins de 2 h. Un prélèvement est effectué et le polystyrène est précipité par le méthanol, lavé, filtré et séché. Sa masse moléculaire est déterminée par diffusion de la lumière. Il a été établi ([5]) que chaque molécule de promoteur conduit à la formation d'une molécule de polymère et que la distribution des masses moléculaires au sein d'échantillons ainsi préparés est très étroite. ($M_w/M_n \approx 1{,}05$).

Pour effectuer le greffage on traite la solution de chlorure de polyvinyle dans du tétrahydrofuranne, préalablement refroidie à — 78°C, par la solution benzénique de polystyrène ω-lithien, dans un ballon muni d'un agitateur efficace, en atmosphère d'argon. La couleur rouge orangé du milieu disparaît progressivement, car la réaction de greffage n'est pas instantanée. Le fait d'opérer à basse température permet de diminuer l'importance de la réaction parasite d'élimination. Lorsque le milieu est devenu incolore, le polymère est précipité de sa solution, puis il est lavé, filtré et séché. Nous avons porté au tableau I quelques résultats numériques relatifs à nos expériences.

Tableau I.

Copolymères.	$M_{greffon}$.	M_{squel}.	% PVC.	% PS.	M_{cop} exempt d'homo-polymères.	Nombre moyen de greffons par molécule.
Y_1......	7 500	72 000	28,3	71,6	230 000	21
Y_2......	20 000	72 000	25	75	250 000	9
Y_3......	30 000	72 000	18	82	360 000	10
G_{1a}.....	7 500	72 000	66	34	101 000	4
G_{1b}.....	7 500	72 000	55	45	110 000	5
G_2......	7 500	72 000	80	20	80 000	1
G_3......	27 900	72 000	38,1	61,9	–	
G_4......	9 000	72 000	29,8	70,2	110 000	4

Le copolymère brut contient une proportion assez élevée de polystyrène homopolymère, dont la présence est due pour une part à l'incidence de la réaction d'élimination, pour une autre part à des désactivations protoniques accidentelles du polystyrène « vivant ». Pour éliminer cet homopolymère on peut recourir à l'extraction sélective au benzène lorsque le taux de greffage du copolymère est faible (par exemple produit G_2). Dans le cas contraire le copolymère lui-même devient soluble dans le benzène et la précipitation fractionnée du copolymère brut par le système benzène-méthanol est la méthode la plus appropriée : les fractions successives contiennent des proportions croissantes de polystyrène et finalement l'homopolymère précipite à son tour, pour des γ supérieurs à 0,40. Au tableau II sont consignés les résultats relatifs à l'un de nos fractionnements.

TABLEAU II.

Fractionnement du copolymère Y_1 (*).

Fraction.	γ.	Poids.	% en poids.	% Cl.	% PVC.	$M.10^{-5}$.
1........	0,277	0,460	9,31	23,25	40,98	3,20
2........	0,287	0,640	12,95	16,82	29,65	2,75
3........	0,304	0,390	7,89	13,75	24,24	2,39
4........	0,335	0,515	10,42	12,37	21,80	1,35
5........	0,369	0,145	2,93	9,87	17,40	0,41
6........	0,413	0,410	8,30	2,55	4,49	–
7........	0,435	0,830	16,80	0,80	1,41	–
8........	0,470	0,530	10,73	0	–	–
9........	0,523	0,440	8,91	0	–	–
10........	0,882	0,580	11,74	0	–	–

(*) Le rendement du fractionnement est de 82 %.

Dans le cas du copolymère G_1 nous avons séparé la fraction insoluble dans le benzène, et la solution restante a été traitée par un volume de méthanol tel que la valeur de $\gamma = 0,40$ soit atteinte en une fois. Une deuxième fraction de copolymère est ainsi recueillie; la troisième fraction correspond à l'addition d'un excès important de méthanol : elle est constituée de polystyrène homopolymère. Les résultats numériques sont rassemblés au tableau III.

TABLEAU III.

Fraction.	Poids.	%.	$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{THF}$.	% Cl.	% PVC(*).	M.
a, insoluble C_6H_6...	0,67	3,4	0,143	37,90	66	101 300
b, $\gamma = 0,4$.........	11,53	59,1	0,153	32,27	55	110 000
c, précipité, excès MeOH..........	7,32	37,5	0,199	0	0	8 600 (**)

(*) Moyenne des valeurs déterminées à partir du $\frac{dn}{dc}$ et de l'analyse élémentaire.

(**) Cette valeur est à comparer avec la masse du PS Prélevé : 7 500.

Ces résultats appellent les commentaires suivants :

1° Le greffage de polystyrène sur la chaîne de chlorure de polyvinyle par désactivation carbanionique est possible et peut conduire à des taux de greffage élevés. Toutefois la proportion importante d'homopolystyrène (30 à 50 %) contenue dans le produit brut de la réaction rend nécessaire une purification soignée de celui-ci.

2° Les fluctuations en composition au sein d'un échantillon de copolymère semblent être élevées. Il est probable que, comme dans le cas des systèmes PS/PMMA, le taux de greffage varie avec la masse moléculaire du support, et que les fluctuations en composition soient donc à ramener à la polydispersité en masse du PVC utilisé. Cette hypothèse

se trouve étayée par le fait que les échantillons les plus homogènes sont ceux dont le taux de greffage est peu élevé (par exemple G_1 et G_2).

3° Un copolymère greffé contenant 50 % de PS ou plus est soluble dans le benzène : c'est là un nouvel exemple de la protection qu'apportent les greffons solubles à un squelette qui ne l'est pas.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) Y. Gallot, P. Rempp et H. Benoit, *Comptes rendus*, 253, 1962, p. 989.
(2) Y. Gallot, P. Rempp et J. Parrod, *Polymer Letters*, 1, 1963, p. 329.
(3) M. Szwarc, *Makromol. Chem.*, 35, 1960, p. 132.
(4) J. P. Roth, P. Rempp et J. Parrod, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2356.
(5) P. Rempp, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2434.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

ERRATUMS

(*Comptes rendus* du 23 novembre 1964.)

Note présentée le 16 novembre 1964, de MM. *Gilbert Cavalier* et *Louis-Didier Lucas*, Viscosité du fer pur et du système Fe-C jusqu'à 4,8 % C en poids :

Page 3760, le nom de M. *Gilbert Cavalier* a été omis par erreur dans le titre de la Note.
» 3762, 9e ligne, *au lieu de* entre deux extrêmes, *lire* entre deux extrémums.
» 3763, dernier paragraphe, 2e ligne, *au lieu de* le changement de courbure, la courbe, *lire* le changement de courbure obtenu sur la courbe.



CHIMIE GÉNÉRALE. — *Déshydrogénation et oxydation électrochimique de l'alcool méthylique sur nickel de Raney.* Note de M. **Michel Prigent** et Mme **Odile Bloch**, présentée par M. Paul Pascal.

Les résultats présentés dans cette Note montrent, de façon indiscutable, qu'à une température suffisamment élevée et en présence d'une forte concentration de potasse, il est possible de réaliser aussi bien la déshydrogénation que l'oxydation électrochimique de l'alcool méthylique, sur nickel de Raney. La vitesse de ces réactions est relativement grande et permettrait d'envisager leur application dans le domaine des piles à combustible, bien que l'élimination du produit final de réaction qui s'accumule et neutralise progressivement la base utilisée, pose un problème difficilement surmontable du point de vue pratique.

D'après différents travaux précédemment effectués [(1), (2)], on peut penser que la déshydrogénation d'un composé quelconque et son activité électrochimique sont intimement liées, la déshydrogénation résultant du fait que l'oxydation du composé et la réduction du solvant peuvent avoir lieu dans une zone de potentiel commune. Ces considérations appliquées au comportement de l'alcool méthylique sur nickel de Raney nous ont amenés à rechercher les conditions expérimentales favorables à la déshydrogénation, conditions qui se sont effectivement révélées correspondre à une activité électrochimique appréciable.

La déshydrogénation des alcools secondaires sur nickel de Raney en phase liquide est une réaction bien connue et ayant fait l'objet de nombreuses études (3). Par contre, il n'existe que très peu de données concernant la déshydrogénation des alcools primaires dans les mêmes conditions. L'ébullition d'alcool méthylique pur en présence de nickel de Raney ne provoque effectivement pas de libération d'hydrogène. En solution aqueuse alcaline (CH_3OH 1 mole/l dans KOH 6 N par exemple) et à température ne dépassant pas 60 à 80°C, ce même alcool ne donne aucune réaction visible. Les essais d'oxydation électrochimique dans les conditions précédentes se sont également toujours révélés négatifs.

Par contre, nous avons pu montrer qu'en opérant à des températures plus élevées (de l'ordre de 100 à 130°C) et en présence d'une quantité relativement importante de potasse, la réaction de déhydrogénation ainsi que l'oxydation électrochimique de l'alcool méthylique deviennent possibles.

Déshydrogénation de l'alcool méthylique. — Nous examinerons à titre d'exemple les résultats expérimentaux obtenus avec un mélange ayant la composition suivante : 80 ml d'alcool méthylique pur, 70 g de potasse, 8 g de nickel de Raney (Prolabo), saturé d'eau. Porté à l'ébullition, sous reflux, ce mélange atteint une température de l'ordre de 120 à 125°C. Dans ces conditions, à la pression atmosphérique, un important dégagement gazeux se produit à partir de la surface des grains de nickel. Ce gaz est constitué par de l'hydrogène.

La mesure du volume de gaz produit en fonction du temps conduit à une variation sensiblement linéaire, comme le montre la figure 1. Avec l'échantillon de catalyseur utilisé, la vitesse du dégagement de l'hydrogène est de l'ordre de 12 ml/mn, l'essai ayant duré environ 2 h. Un autre essai de plus longue durée, effectué avec le même échantillon de catalyseur, a montré la constance de cette vitesse de réaction sur une période de 8 h environ (tableau ci-dessous).

Volume d'hydrogène (l).	Temps (h).							
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Essai avec CH^3OH........	0,65	1,04	1,42	1,80	2,17	2,55	2,93	3,30
Essai à blanc (H_2O).......	0,03	0,05	0,07	0,08	0,09	0,1	0,11	0,12

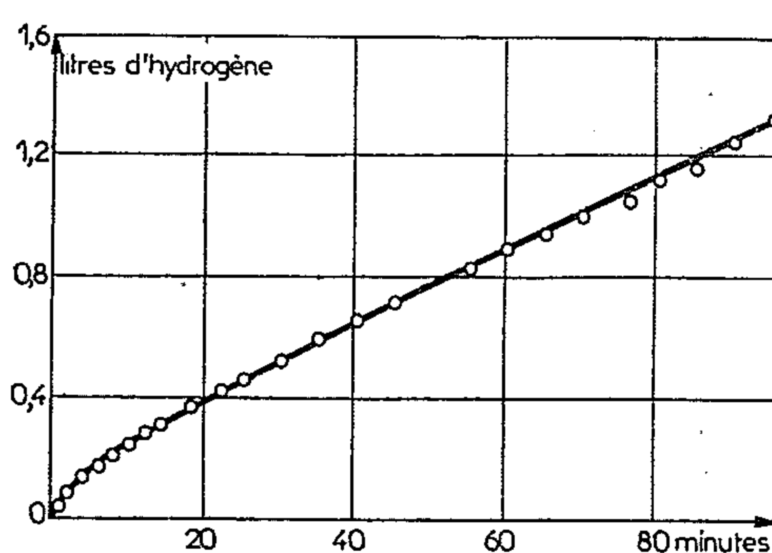


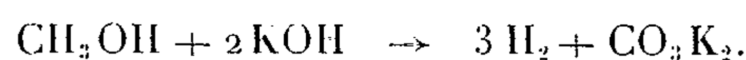
Fig. 1. — Vitesse de déshydrogénation du méthanol sur nickel de Raney, en présence de potasse.

Il convient, néanmoins, de vérifier que l'hydrogène recueilli provient bien de la déshydrogénation de l'alcool méthylique et non du nickel de Raney mis en œuvre. Le nickel de Raney est en effet susceptible de libérer une certaine quantité d'hydrogène. D'une part, ce composé retient après son activation une quantité d'hydrogène qui a été mesurée [4] et qui est de l'ordre de 0,1 l par gramme de catalyseur sec : soit environ 0,5 l pour l'échantillon utilisé. D'autre part, une activation insuffisamment poussée aurait pu laisser subsister une certaine quantité d'aluminium dans le catalyseur, aluminium dont l'attaque par la potasse conduirait également à un dégagement d'hydrogène. En supposant que le catalyseur initial contenait 10 % d'alliage nickel-aluminium non attaqué, la poursuite de l'attaque aurait produit un volume d'hydrogène égal à 0,3 l environ (en tenant compte que dans les 8 g de catalyseur mouillé, il y a environ 5 g de catalyseur sec). Étant donné qu'au cours des différents essais plus de 5 l d'hydrogène ont été recueillis, on voit que celui-ci ne peut provenir de l'hydrogène « résiduel » du catalyseur.

Par ailleurs, on a procédé à un essai « à blanc » en utilisant une égale quantité de nickel de Raney de même origine que celui utilisé précédemment. Dans cette expérience, l'alcool méthylique avait été remplacé par une quantité d'eau équivalente. La température d'ébullition de ce mélange

avait sensiblement la même valeur que dans l'essai précédent. Comme l'indique le tableau précédent, le volume de gaz recueilli dans ces conditions reste très faible (ce gaz provient, probablement, comme cela a été mentionné plus haut, d'un dégazage du nickel de Raney).

En conséquence l'hydrogène qu'on obtient en présence d'alcool méthylique doit donc effectivement provenir de la déshydrogénation de celui-ci selon la réaction



$$CH_3OH + 2\,KOH \rightarrow 3\,H_2 + CO_3K_2.$$

Oxydation électrochimique de l'alcool méthylique. — Une électrode solide en nickel de Raney a été réalisée par frittage de poudres de nickel et

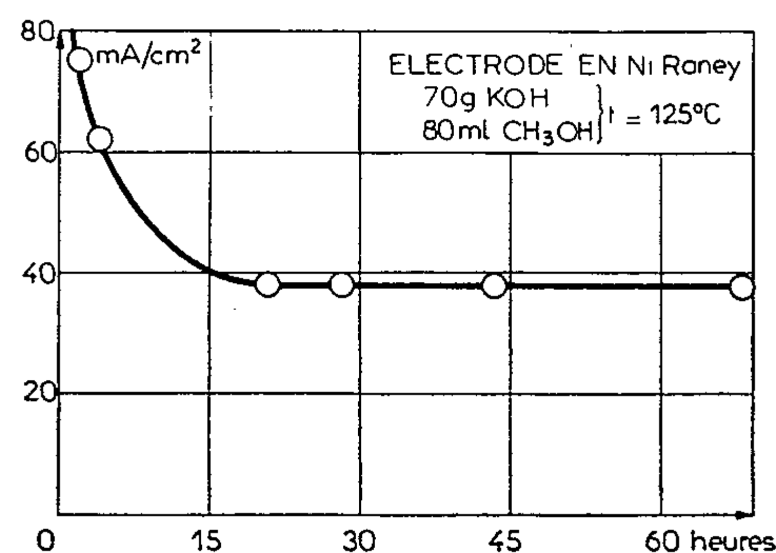
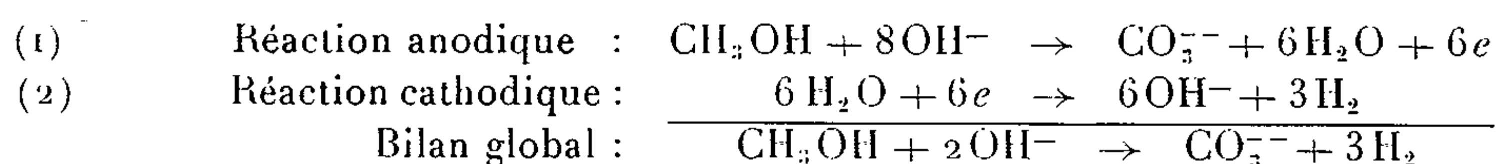


Fig. 2. — Oxydation électrochimique du méthanol sur une électrode en nickel de Raney. Densité de courant en fonction du temps pour une polarisation constante de 200 mV.

d'alliage Ni-Al, selon une méthode inspirée de celle de E. Justi [(5), (6)]. Son activation a été réalisée par attaque avec une solution aqueuse de soude à la température de 70°C pendant 8 jours. Cette électrode constituée par une plaque rectangulaire de 2 × 1 cm, a ensuite été disposée dans une cellule à électrolyse contenant un mélange constitué comme dans les essais précédents par 70 g de potasse et 80 ml d'alcool méthylique à une température de 125°C environ. Lorsque le circuit d'électrolyse reste ouvert, un fort dégagement d'hydrogène est visible à la surface de la plaque de nickel. Lorsqu'on polarise anodiquement l'électrode, ce dégagement gazeux diminue progressivement tandis que l'intensité du courant d'électrolyse augmente. Ce phénomène peut être interprété de façon analogue à la réaction de décomposition de l'hydrazine sur noir de platine (2) Les deux réactions électrochimiques antagonistes à la surface de l'électrode seraient dans le cas présent :



(1)	Réaction anodique :	$CH_3OH + 8\,OH^- \rightarrow CO_3^{--} + 6\,H_2O + 6e$
(2)	Réaction cathodique :	$6\,H_2O + 6e \rightarrow 6\,OH^- + 3\,H_2$
	Bilan global :	$CH_3OH + 2\,OH^- \rightarrow CO_3^{--} + 3\,H_2$

Lorsque le potentiel de l'électrode est déplacé vers la zone anodique, la réaction (1) est favorisée au détriment de la réaction (2). Il en résulte

une diminution du dégagement de l'hydrogène lorsque l'intensité anodique augmente.

Sur la figure 2, se trouvent représentées les valeurs relevées pour cette intensité anodique avec une polarisation de l'électrode de + 200 mV par rapport à son potentiel de circuit ouvert. Il est à noter qu'avec cette polarisation, la vitesse de la réaction (2) n'est pas totalement annulée et qu'il subsiste un léger dégagement gazeux à la surface de la plaque de nickel de Raney.

Au bout de 20 h environ de fonctionnement continu, l'intensité se stabilise à 38 mA/cm^2. L'essai a été poursuivi pendant 70 h et, au bout de ce temps, l'intensité du courant n'avait pas varié. Le calcul de la quantité de courant produite montre également qu'elle est très supérieure à celle qu'aurait pu produire un reste d'hydrogène ou d'aluminium à l'intérieur du nickel de Raney initial.

Ces quelques résultats montrent donc de façon très nette le rôle catalytique joué par le nickel de Raney vis-à-vis de la déshydrogénation et de l'oxydation électrochimique de l'alcool méthylique. Il reste toutefois à étudier de façon plus précise la variation des vitesses de réaction à l'intérieur du diagramme ternaire : alcool méthylique-eau-potasse et ceci à diverses températures. D'un point de vue pratique, ces résultats permettent également d'envisager la réalisation de piles à combustibles utilisant l'alcool méthylique comme carburant, avec des électrodes recouvertes de nickel de Raney au lieu de noir de platine comme cela se fait actuellement. Toutefois, l'intérêt des piles de ce type utilisant des électrolytes alcalins semble présentement assez contesté étant donné les difficultés rencontrées pour la décarbonatation de l'électrolyte.

(1) P. Boutry, O. Bloch et J. C. Balaceanu, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 988.
(2) G. Susbielles et O. Bloch, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 685.
(3) C. Thonon et J. C. Jungers, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 58, 1949, p. 331 et 59, 1950, p. 604.
(4) H. Kagan, *Thèse*, Paris, 1962.
(5) E. Justi et A. Winsel, *Kalte Verbrennung*, Franz Steiner Verlag, Wiesbaden, 1962.
(6) P. Degobert, Travaux non publiés.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise* et *Délégation générale à la Recherche scientifique et technique, Comité de Transformation des Énergies.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *A propos de la structure exacte du carbure de fer* Fe_7C_3. Note (*) de MM. **Robert Fruchart**, **Jean-Pierre Sénateur**, **Jean-Pierre Bouchaud** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le carbure Fe_7C_3 est orthorhombique, isotype de Mn_7C_3.

En dépit de l'importance technologique du diagramme Fe-C, ce n'est que très récemment qu'ont pu être identifiées deux phases de ce système Fe_5C_2 ([1]) et Fe_7C_3 ([2]). Cet état de choses tient essentiellement aux difficultés de préparation à l'état pur et à la faible stabilité thermique des carbures de fer plutôt qu'à leurs structures complexes.

L'identification de Fe_7C_3 par Herbstein et Snyman ([2]), carbure signalé pour la première fois par Eckstrom et Adcock ([3]) confirmé par d'autres chercheurs [([4]), ([5])] suit de près l'identification du carbure de Hagg Fe_5C_2 ([1]). Ces résultats dévoilent la très grande analogie qui existe entre les binaires Fe-C et Mn-C : le binaire Fe-C comprend notamment les phases Fe_3C-Fe_5C_2-Fe_7C_3 ; le binaire Mn-C montre les phases Mn_3C-Mn_5C_2-Mn_7C_3 à côté du carbure $Mn_{23}C_6$ et d'une cinquième phase $Mn_{15}C_4$ stable dans un étroit domaine de température et dont nous venons dernièrement de préciser la formule chimique et la symétrie cristalline ([6]).

L'étude du diagramme Mn-C que nous poursuivons actuellement nous conduit à rejeter l'idée retenue jusqu'ici de l'isomorphisme des carbures Mn_7C_3 et Cr_7C_3 ([7]). En fait, il existe parmi les phases M_7X_3 où M représente le métal de transition et X le bore ou le carbone, trois types structuraux :

— le premier, étudié par Aronsson ([8]), auquel se rattachent les borures Ru_7B_3 ([8]), Rh_7B_3 ([9]), Tc_7B_3 ([10]), Re_7B_3 ([11]), présente une maille de symétrie hexagonale simple — $P\,6_3mc$;

— le second du type Cr_7C_3 analysé par Westgren ([12]) est caractérisé par une maille, quadruple de la précédente, de symétrie trigonale P 31 *c*;

— le troisième Mn_7C_3 possède une maille double par rapport à celle des borures. Sa symétrie pseudohexagonale est orthorhombique P *nma* ([7]).

Les structures de Ru_7B_3, Cr_7C_3 et Mn_7C_3 présentent de grandes analogies et peuvent être décrites à l'aide d'empilements d'octaèdres et de tétraèdres constitués d'atomes métalliques et alignés suivant l'axe *c* de la maille hexagonale, trigonale ou pseudohexagonale (*fig.* 1).

Appelons A et B, les deux positions de l'octaèdre décalées l'une par rapport à l'autre de $\vec{c}/2$ (*fig.* 2). Si nous remarquons que l'arrangement des tétraèdres et les positions d'insertion des atomes de carbone se déduisent d'une façon univoque de l'arrangement initial des octaèdres, compte tenu des éléments de symétrie, nous pouvons représenter les trois structures par les schémas suivants (*fig.* 3).

Contrairement aux conclusions de Herbstein et Snyman, Fe_7C_3 n'est pas isomorphe de Ru_7B_3. Leur diagramme X comporte les éléments suffisants pour décider de la structure exacte : il contient en effet la raie non indexable

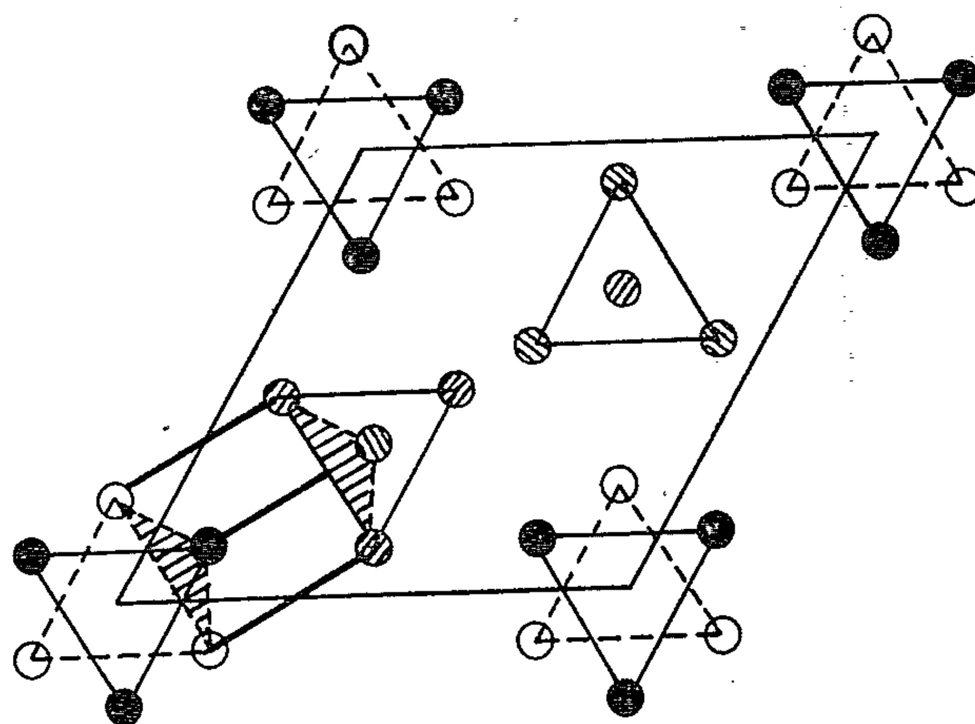


Fig. 1. — Structure de Ru_7B_3.

dans la symétrie trigonale de Cr_7C_3 [7], raie caractéristique du carbure Mn_7C_3 mal installisé. Cette raie supplémentaire est celle qui est précisément attribuée à une « impureté inconnue » par ces auteurs. On note également l'élargissement de certaines raies qui, en fait, sont des triplets et des quadruplets dans la symétrie pseudohexagonale.

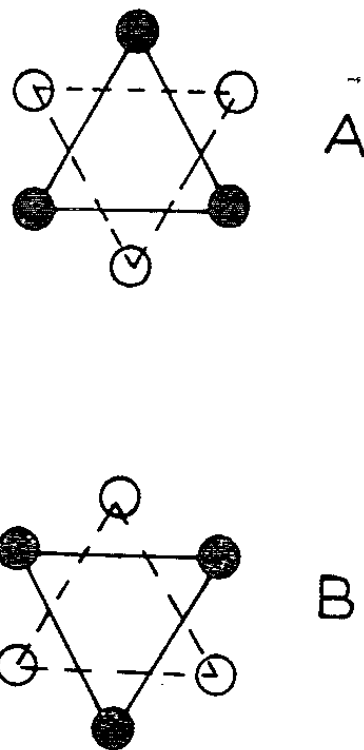


Fig. 2. — Les deux positions octaédriques décalées de $\vec{c}/2$.
○ $z = 0$; ● $z = 1/2$.

En conséquence, il est possible d'affirmer l'isomorphisme des carbures Mn_7C_3 et Fe_7C_3 tous deux de structure orthorhombique. Les paramètres de Mn_7C_3 sont :

$$a = 4,546 \text{ Å}, \quad b = 6,959 \text{ Å}, \quad c = 11,979 \text{ Å}.$$

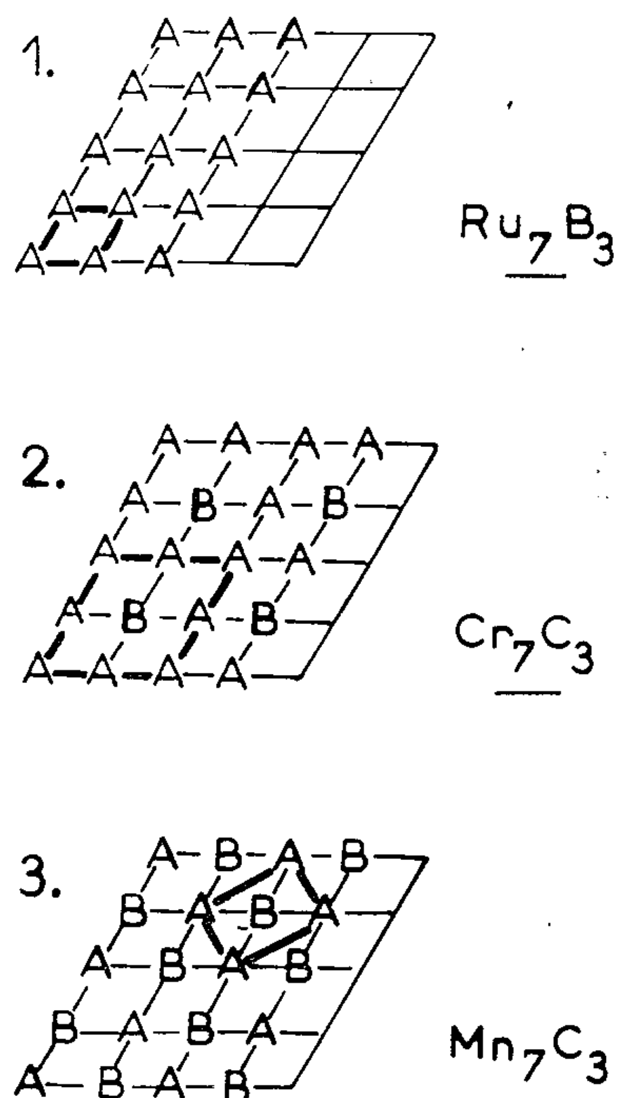


Fig. 3. — Structures schématiques de Ru_7B_3, Cr_7C_3, Mn_7C_3.

Un calcul des paramètres de Fe_7C_3 basé sur le cliché de Herbstein et Snyman donne sensiblement :

$$a = 4,540 \text{ Å}, \quad b = 6,879 \text{ Å}, \quad c = 11,942 \text{ Å}.$$

Nous nous proposons de préciser ultérieurement ces paramètres.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) J. P. Sénateur, R. Fruchart et A. Michel, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1615; J. P. Sénateur et R. Fruchart, *Ibid.*, 256, 1963, p. 3114; R. Fruchart, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2652.
(2) F. H. Herbstein et J. A. Snyman, *Inorg. Chem.*, 3, n° 6, 1964, p. 894.
(3) H. C. Eckstrom et W. A. Adcock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1042.
(4) J. D. Louw, J. P. Van den Berg, L. C. Ferreira et J. P. Pienaar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5899.
(5) J. A. Kohn et D. W. Eckart, *Amer. Mineralogist*, 47, 1962, p. 1422.
(6) J. P. Bouchaud et R. Fruchart, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3495; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1579.
(7) J. P. Bouchaud et R. Fruchart, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 160; *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(8) B. Aronsson, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 109.
(9) B. Aronsson, E. Stenberg et J. Aselius, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 733.
(10) Trzebiatowski et Rundzinski, *J. less. Comm. Metals*, (6), 3, 1964, p. 244.
(11) A. Westgren, *Jernkontorets Ann.*, 118, 1935, p. 231.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Cinétique de l'oxydation du potassium par l'oxygène sec.* Note (*) de MM. **Jean Besson** et **Philippe Touzain**, transmise par M. Georges Champetier.

La réaction d'oxydation du potassium par l'oxygène sec a été étudiée par une méthode manométrique différentielle entre — 20 et 77°C et de 50 à 400 mm de mercure de pression. Elle conduit au peroxyde K_2O_2. Sa cinétique est représentée par l'expression $(\Delta m)^n = KPt$ (Δm, consommation d'oxygène en moles par centimètre carré de surface métallique; P, pression de O_2). L'exposant n est indépendant de la pression et varie avec la température. La loi d'Arrhenius n'est pas vérifiée.

L'oxydation du potassium pur [(1), (2), (3)] ou dissous dans l'ammoniac (4) et celle de ses amalgames (5) a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux qui se sont surtout attachés à déterminer la nature des oxydes formés. Nous nous sommes proposés d'en préciser la cinétique dans le cas du métal.

L'appareillage et la technique utilisés ont déjà été décrits à propos de l'oxydation du sodium (6). Suivant le domaine de température étudié, la température de l'échantillon est maintenue constante grâce à un cryostat, à un bain de glace, ou enfin à un thermostat à circulation de liquide.

En fait, on constate que la réaction d'oxydation du potassium par l'oxygène sec peut revêtir trois allures différentes :

— à basse température, jusqu'à la fusion (63,5°C), l'oxydation reste lente. Le film d'oxyde formé apparaît continu, au moins au début, et la cinétique mesurable par le dispositif manométrique employé;

— à température plus élevée, on observe suivant les cas :

— soit une oxydation rapide, mais sans flamme, accompagnée de la croissance, à la surface du potassium, d'arborescences brillantes d'oxyde imprégné de métal. Nous proposons de réserver le nom d'« ignition » à ce mode d'oxydation;

— soit une inflammation spontanée, celle-ci devenant de règle au-dessus de 75°C environ (au lieu de 280° pour le sodium).

Seule évidemment une réaction du premier type peut être suivie cinétiquement avec la technique utilisée. Elle a d'ailleurs fait l'objet d'un travail de Cathcart et Smith (7) pour l'intervalle de température — 79 à — 20°C. Nous en avons repris l'étude entre — 20 et + 70°C.

Dans ce domaine, le produit formé sur le potassium est coloré de la façon suivante : bleu pâle à — 20°C, bleu à 20°, violet à 40° et presque noir au-dessus de 60°C. Sur la nature de l'oxyde ainsi formé, les données de la littérature sont rares. Lupton (1) pensait avoir affaire à un mélange d'oxyde normal K_2O et de peroxyde K_2O_2. En fait, les spectres Debye-Scherrer que nous avons obtenus pour le produit bleu noir formé à 62°C ne présentent jamais les raies bien connues de l'oxyde K_2O, ni d'ailleurs

celles de KO_2. On y observe seulement un fond continu important à deux bandes qui, d'après Föppl ([8]), seraient caractéristiques du peroxyde K_2O_2 en poudre fine.

Quant à la couleur bleue de ce peroxyde, elle correspond à une importante bande d'absorption vers 8 200 Å, semblable à celle due aux colloïdes de potassium métal dans son chlorure KCl ([9]). Il faut évidemment lui attribuer la même origine, la quantité de potassium dispersée étant sans doute notablement plus grande pour le peroxyde que pour le chlorure, ce qui expliquerait pourquoi les analyses chimiques de Lupton ([1])

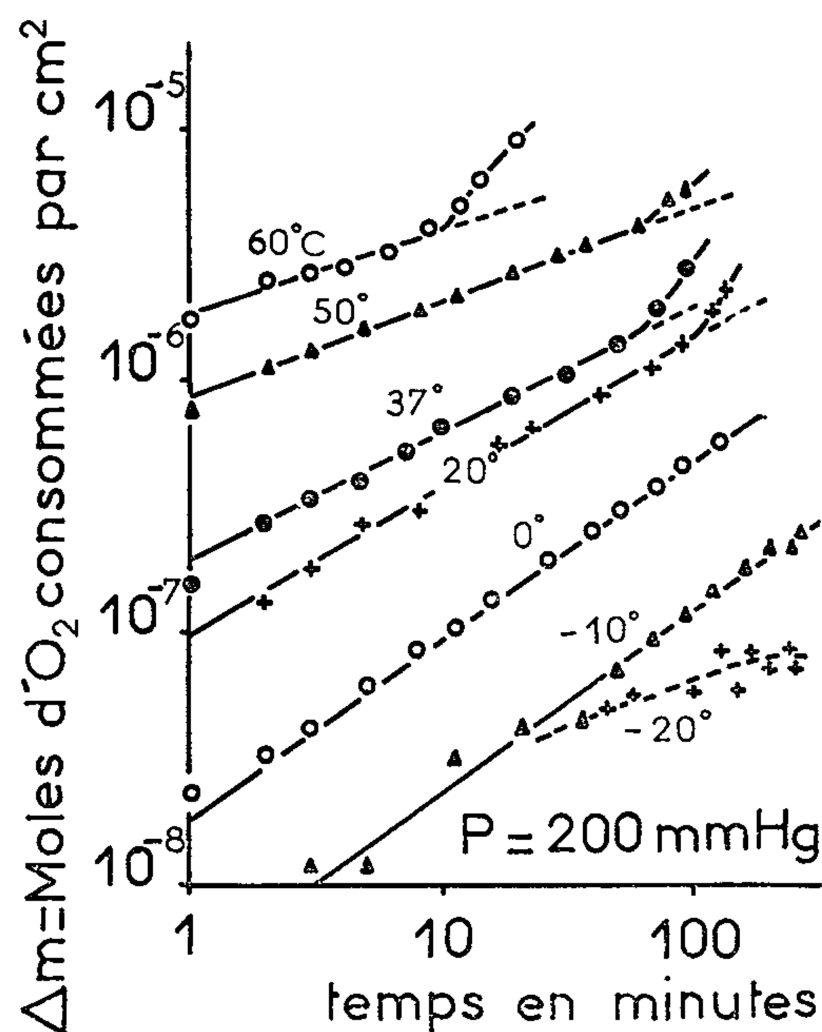


Fig. 1.

indiquaient une teneur en métal supérieure à celle correspondant à la formule K_2O_2.

Il n'est évidemment pas exclu qu'à température plus basse, l'oxyde normal K_2O puisse apparaître, mais le produit formé est alors en quantité trop faible pour être soumis à l'analyse aux rayons X.

La figure 1 représente, en coordonnées logarithmiques, pour le potassium solide, quelques courbes cinétiques, $\Delta m = f(t)$, où Δm est la masse d'oxygène consommée exprimée en moles par centimètre carré de surface métallique. Ces courbes sont linéaires. La loi cinétique est donc de la forme $(\Delta m)^n = kt$ (loi puissance), tout au moins pendant le stade initial, car, à partir d'un instant t', en général de plus en plus petit quand la température augmente, la réaction s'accélère brutalement sans toutefois passer au second type (ignition). Cette accélération est certainement due à des dislocations de la couche d'oxyde, dislocations bien visibles à la loupe après l'instant t'. Elle s'accompagne sans doute d'élévations

locales de température et l'oxyde formé alors en certains points de la surface est jaune (KO_2 ?).

Les valeurs de l'exposant n sont reportées sur la figure 2 en fonction de la température. Nous y avons fait figurer également en tirets une partie de la courbe déduite des résultats de Cathcart et Smith ([7]), courbe d'ailleurs approximative car, au-dessous de — 20°C, il ne semble pas que la « loi puissance » soit exactement vérifiée, les courbes cinétiques tendant rapidement vers une asymptote.

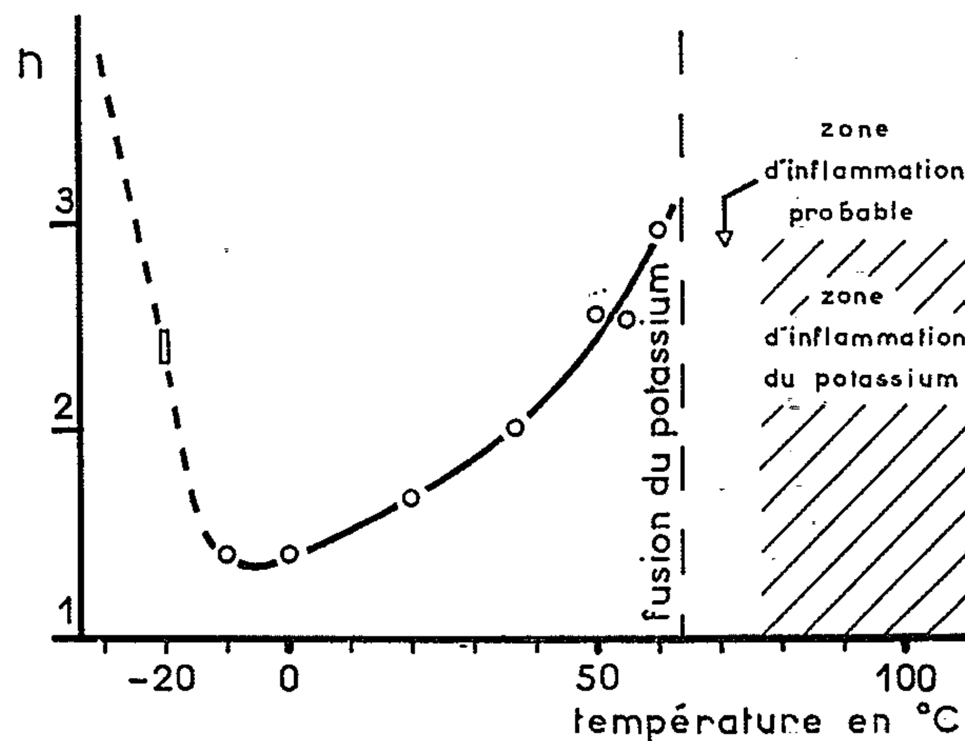


Fig. 2.

On voit que la valeur de n décroît lorsque la température augmente, passe par un minimum égal à 1,4 vers — 5°C, puis augmente jusqu'à 3 environ au point de fusion du métal. Ces modifications sont évidemment liées à des variations de porosité ou même de composition chimique de la couche d'oxyde formé.

Pour le potassium liquide, même peu au-dessus du point de fusion, les inflammations spontanées sont trop fréquentes pour que les résultats

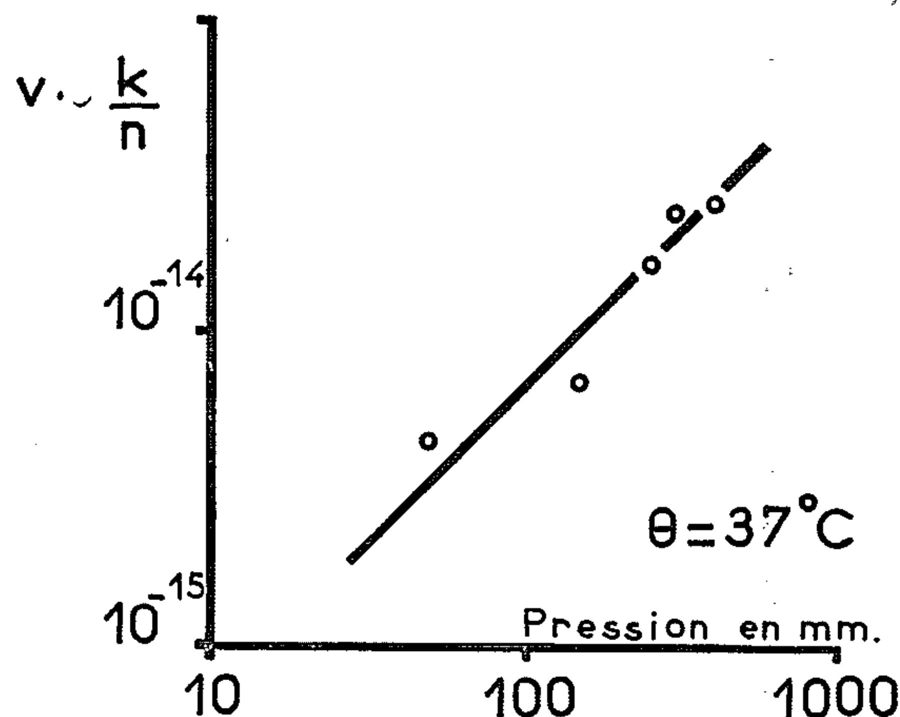


Fig. 3.

soient reproductibles. Dans quelques cas, vers 65-70°C, nous avons pu observer une vitesse d'oxydation du même ordre de grandeur que pour le potassium solide vers 60°C. Il ne semble donc pas y avoir discontinuité importante du processus à la fusion.

A degré d'avancement constant, la vitesse de la réaction est proportionnelle à k/n, grandeur qui varie à peu près linéairement avec la pression (*fig.* 3) suivant la relaton

$$\frac{k}{n} = k'\mathrm{P}.$$

Le coefficient k' dépend lui-même de la température sans suivre la loi d'Arrhenius. Comme dans le cas du sodium, il est approximativement lié à n par la relation

$$\log k' = -(an + b) \qquad (a \text{ et } b \text{ constants}).$$

En définitive, la cinétique d'oxydation du potassium solide (processus lent) est bien représentée par l'équation $(\Delta m)^n = \mathrm{KP}t$ (dans laquelle $\mathrm{K} = k'n$ et n sont fonctions de la température seule). Tous ces résultats, à l'exception des valeurs numériques de l'exposant n, sont absolument identiques à ceux obtenus pour l'oxydation du sodium liquide (6).

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) S. LUPTON, *J. Chem. Soc.*, 30, 1870, p. 565.
(2) W. HOLT et W. E. SIMS, *J. Chem. Soc.*, 65, 1894, p. 432.
(3) E. RENGADE, *Comptes rendus*, 143, 1906, p. 1152.
(4) C. A. KRAUSS et E. F. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 1781.
(5) E. RINCK et Y. CHASSAIN, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1196.
(6) J. BESSON et P. TOUZAIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3720.
(7) J. V. CATHCART et G. P. SMITH, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 1960, p. 141.
(8) H. FÖPPL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 291, 1957, p. 13.
(9) F. SEITZ, *Rev. Mod. Phys.*, 26, 1954, p. 7.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences,*
39, *boulevard Gambetta, Grenoble, Isère.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dialcoylaminoesters à activité biologique.* Note (*) de M. Étienne Szarvasi, Mlle Liliane Neuvy et M. Louis Fontaine (1), transmise par M. Marcel Delépine.

Synthèse d'un certain nombre d'esters N-dialcoylaminoéthyliques d'acides aliphatiques substitués par des radicaux aromatiques et/ou hétérocycliques. L'ester diéthylaminoéthylique de l'acide α-(naphtyl-1) hexène-Δ^4-oïque possède des propriétés neurostimulantes.

Certains aminoalcools possèdent une activité sur le système nerveux central. C'est ainsi que le diméthylaminoéthanol fut commercialisé dans les pays anglo-saxons, sous le nom de *Deanol* ou *Deaner*. Il s'agit d'un précurseur de l'acétylcholine capable de franchir la barrière sanguine du cerveau (2). Cependant, son activité est faible et fugace. Récemment, G. Thuillier, P. Rumpf et J. Thuillier (3) ont découvert une nouvelle classe de produits, en estérifiant les acides, régulateurs de croissance des végétaux, avec cet aminoalcool. Il s'agit d'un nouveau type de stimulant du système nerveux central. La relation entre les activités phytohormonale et neurostimulante ne paraissant pas évidente, nous avons estérifié un certain nombre d'acides, précédemment décrits (4), avec les diéthyl- et diméthylaminoéthanols. L'étude biologique de ces produits révèle qu'une stimulation hypothalamo-hypophysaire importante existe dans le cas du produit 9 *a*. Celle-ci représente 5 à 10 fois l'activité du *p*-chlorophénoxyacétate de diméthylaminoéthyle (3) servant de témoin. Sa toxicité est environ 2 fois plus élevée. Partant de cette constatation, l'acide α-(naphtyl-1) hexène-Δ^4-oïque, constituant le squelette du produit 9 *a*, a été examiné (5) en tant qu'hormone végétale. Son activité phytohormonale est établie avec certitude.

Les différents produits synthétisés sont résumés dans le tableau ci-après :

La préparation des différents produits s'effectue, soit par estérification azéotropique de l'acide correspondant avec l'aminoalcool, soit par chauffage de l'acide avec un β-halogénoéthyldialcoylamine. Le deuxième procédé fournit, en général, des rendements plus élevés.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) Avec la collaboration technique de MM. Claude Letourneur et Bernard Auger.

(2) C. Pfeiffer, E. H. Jenney et W. Gallagher, *Science*, 126, 1957, p. 610.

(3) G. Thuillier, P. Rumpf et J. Thuillier, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2081; G. Thuillier, P. Rumpf et J. Thuillier, *C. R. Soc. Biol.*, 1960, p. 1914-1918.

(4) E. Szarvasi et L. Neuvy, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1962, p. 1343.

(5) G. Netien et E. Szarvasi, *C. R. Soc. Biol.*, 157, nos 8-9, 1963, p. 1615.

$$\begin{matrix}R' \\ R''(CH_2)_n\end{matrix}\!\!>\!CH-COO(CH_2)_2-N\!<\!\begin{matrix}C_2H_5 \\ C_2H_5\end{matrix}$$

N°	R'.	R".	n.	Rdt %.	Constantes.	Analyse.
1......	2-furyl–CH_2–	2-furyl–	1	53	$É_{1,5}$ 145,5-148° $d_4^{23,5}$ 1,0381 n_d^{22} 1,493	Pour $C_{18}H_{25}O_4N$: C % : calc. 67,70; tr. 67,60 H % : » 7,89; » 7,95 N % : » 4,38; » 4,78
2......	phényl–CH_2–	2-furyl–	1	78	$É_1$ 154-155° $d_4^{24,5}$ 1,0541 $n_d^{24,5}$ 1,525	Pour $C_{20}H_{27}O_3N$: C % : calc. 72,93; tr. 72,55 H % : » 8,26; » 7,78
3......	tétrahydro-2-furyl–CH_2–	2-furyl–	1	76,5	$É_1$ 164° d_4^{22} 1,0730 n_d^{21} 1,4975	Pour $C_{18}H_{29}O_4N$: C % : calc. 66,84; tr. 66,15 H % : » 9,03; » 8,73
4......	phényl–CH_2–	tétrahydro-2-furyl–	3	50	$É_1$ 178° d_4^{21} 1,028 n_d^{21} 1,5135	Pour $C_{22}H_{35}O_3N$: C % : calc. 73,09; tr. 73,12 H % : » 9,75; » 9,20 N % : » 3,87; » 3,18
5......	1-naphtyl–CH_2–	2-furyl–	1	60,5	$É_1$ 195-196° $É_{<1}$ 188-190° n_d^{21} 1,5728	Pour $C_{24}H_{29}O_3N$: C % : calc. 75,98; tr. 74,86 H % : » 7,70; » 7,38 N % : » 3,69; » 3,54
5a......	Oxalate acide	–	–	92	F 122-123° (platine chauffante) (alcool)	Pour $C_{26}H_{31}NO_7$: I. A. : calc. 238; tr. 230
6......	1-naphtyl–	2-furyl–	1	46	$É_2$ 210-212° $É_{<1}$ 192° n_d^{24} 1,5745	Pour $C_{23}H_{27}O_3N$: C % : calc. 75,60; tr. 75,61 H % : » 7,44; » 7,08 N % : » 3,83; » 3,73
7......	1-naphtyl–	tétrahydro-2-furyl–	1	51,5	$É_{0,5}$ 191-194°	Pour $C_{23}H_{31}NO_3$: C % : calc. 74,79; tr. 74,86 H % : » 8,46; » 8,51 N % : » 3,79; » 3,92

N°	R'.	R''.	n.	Rdt %.	Constantes.	Analyse.
8......		O	3	50,5	$\acute{E}_{0,6}$ 216-217 n_d^{22} 1,5555	Pour $C_{25}H_{35}NO_3$: C % : calc. 75,53; tr. 75,33 H % : » 8,87; » 8,63 N % : » 3,52; » 3,45
9......		$CH_3-CH=CH-$	1	62 [81 % à partir de l'acide et de $Cl-(CH_2)_2N(C_2H_5)_2$]	$\acute{E}_{0,4}$ 154-155° d_4^{22} 1,020 n_d^{22} 1,564	Pour $C_{22}H_{29}O_2N$: C % : calc. 77,85; tr. 78,10 H % : » 8,61; » 8,27 N % : » 4,12; » 3,98
9*a*.....	Oxalate acide	–	–	79	F 98-100° (tube) (acétate d'éthyle)	Pour $C_{24}H_{31}NO_6$: I. A. : calc. 260 ; tr. 252 C % : » 67,13; » 67,09 H % : » 7,24; » 7,15 N % : » 3,26; » 3,31
10......		$CH_2=CH-$	1	71	$\acute{E}_1$ 148-149° d_4^{23} 1,0205 n_d^{24} 1,555	Pour $C_{21}H_{27}O_2N$: C % : calc. 77,76; tr. 77,50 H % : » 8,08; » 8,04 N % : » 4,31; » 4,50
10*a*.....	Oxalate acide	–	–	86	F 122-124° (tube) (acétate d'éthyle-alcool)	Pour $C_{23}H_{29}NO_6$: I. A. : calc. 269 ; tr. 265 C % : » 66,51; » 65,92 H % : » 7,03; » 6,90 N % : » 3,37; » 3,36
11......	$CH-COO(CH_2)_2N(CH_3)_2$ $CH_2-CH=CH_2$	–	–	17 [35 % à partir de l'acide et $Cl(CH_2)_2N(CH_3)_2$]	$\acute{E}_{1,5}$ 166-168°	Pour $C_{19}H_{23}NO_2$: C % : calc. 76,76; tr. 76,99 H % : » 7,79; » 7,59 N % : » 4,71; » 4,80
11*a*.....	Oxalate acide	–	–	83,5	F 164-165° (tube) (acétate d'éthyle-alcool)	Pour $C_{21}H_{25}NO_6$: I. A. : calc. 289 ; tr. 286 C % : » 65,10; » 65,02 H % : » 6,50; » 6,62 N % : » 3,61; » 3,64

(Société L.I.P.H.A., 115, avenue Lacassagne, Lyon, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition de Baeyer-Villiger de diarylcétones benzocycléniques.* Note (*) de MM. **Robert Granger**, **Henri Orzalesi** et **Pierre Joyeux**, transmise par M. Marcel Delépine.

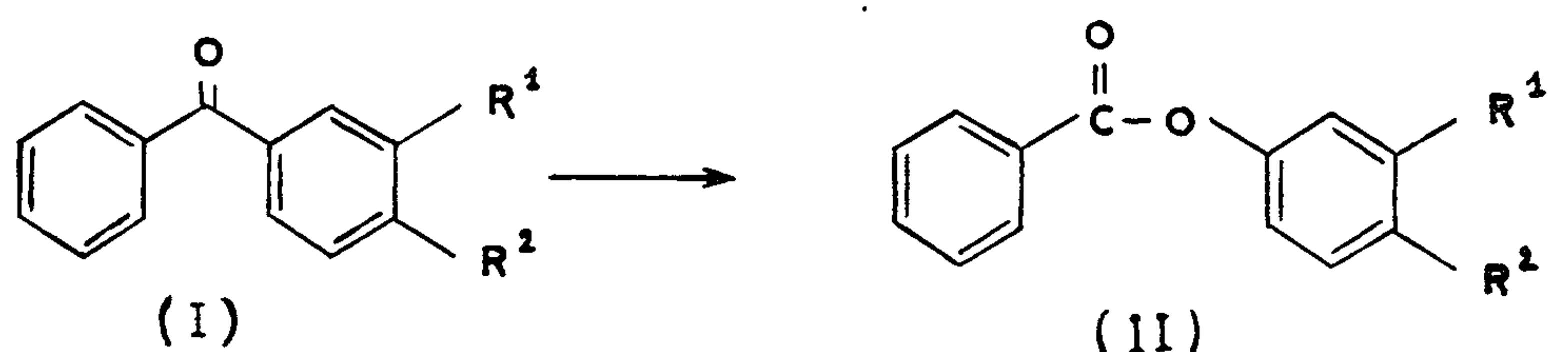
Des cétones diarylées dissymétriques dont les groupements sont soit benzéniques, soit benzéniques disubstitués, soit benzocycléniques ont été soumises à la réaction de Baeyer-Villiger. La migration de l'un ou des deux substituants dépend de la nature des radicaux de ces diarylcétones.

Les réactivités des sommets aromatiques de l'indane, de la tétraline et de l'*o*-xylène ont été comparées dans des réactions de chlorométhylation et dans des réactions de cyclisation intramoléculaire [(1), (2)]. La présente Note complète ces recherches en mettant en jeu ces mêmes cycles lors d'une transposition de diverses diarylcétones dans la réaction de Baeyer-Villiger.

Des diarylcétones de trois types ont été soumises à l'action de l'acide peracétique en solution aqueuse à 40 %.

1. *Benzoyl-β-benzocyclènes* (3). — Les phényl-(diméthyl-3'.4' phényl) cétone, F 48° (4) (I, $R^1 = R^2 = CH_3$), phényl-indanyl-5 cétone, F 40° (5) [I, R^1, $R^2 = (CH_2)_3$] et phényl-tétralyl-6 cétone, $É_{12}$ 222° (6) [I, R^1, $R^2 = (CH_2)_4$] subissent la transposition en esters avec des rendements respectifs de 76, 85 et 85 %. Pour chacune d'elles n'apparaît que l'ester benzoïque du phénol (II) correspondant respectivement aux noyaux *o*-xylène, indane et tétraline : benzène carboxylate de diméthyl-3'.4'phényle, F 58°,5 (7) (II, $R^1 = R^2 = CH_3$), benzène carboxylate d'indanyle-5, F 107° [II, R^1, $R^2 = (CH_2)_3$], benzène carboxylate de tétralyle-6, F 96° [II, R^1, $R^2 = (CH_2)_4$].

Ces esters ont été isolés et identifiés avec des produits de référence résultant de l'action du chlorure de benzoyle sur les phénols.



Pour les trois cétones phénylées, la transposition a lieu avec migration des noyaux *o*-xylène, indane et tétraline substitués en position β, cette position devant présenter une densité électronique plus élevée qu'un sommet benzénique.

2. *Cétones β, β-benzocycléniques.* — Les indanyl-5 (diméthyl-3'.4' phényl) cétone, F 116° [I, $R^1 = R^2 = CH_3$; R^3, $R^4 = (CH_2)_3$], tétralyl-6 (diméthyl-3'.4' phényl) cétone, F 86° [I, $R^1 = R^2 = CH_3$; R^3, $R^4 = (CH_2)_4$] et tétralyl-6 indanyl-5' cétone, F 85° [I, R^1, $R^2 = (CH_2)_3$; R^3, $R^4 = (CH_2)_4$] sont obtenues par réaction de Friedel et Crafts entre les chlorures d'acides des acides diméthyl-3.4 benzoïque, indané carboxylique-5 et tétraline carboxylique-6 et les hydrocarbures, la réaction s'effectuant en position β.

L'application de la réaction de Baeyer-Villiger à ces cétones entraîne pour chacune d'elles la formation des deux esters isomères (II), (III).

La caractérisation de ces esters dans le mélange a été réalisée de la manière suivante : le produit de la réaction est saponifié, puis soumis à l'action du diazométhane. Les divers constituants sont identifiés avec des produits de référence au moyen de la chromatographie en phase gazeuse. Ainsi, à titre d'exemple, en partant de la tétralyl-6 indanyl-5' cétone, il est mis en évidence un mélange d'indane carboxylate-5 de méthyle, de tétraline carboxylate-6 de méthyle, d'indanol-5, de tétralol-6, de méthoxy-5 indane et de méthoxy-6 tétraline.

(I)

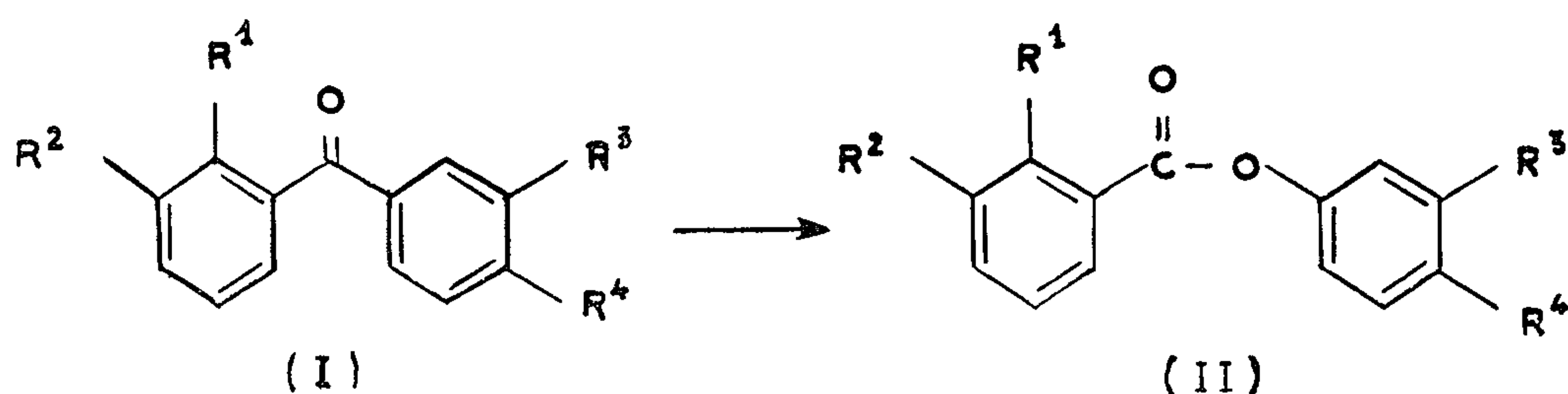
(II) (III)

La détermination quantitative de chacun des esters formés dans la réaction a été réalisée d'après les taux d'esters méthyliques en mesurant les surfaces des pics observés en chromatographie en phase gazeuse par comparaison avec des esters de référence.

Dans le cas des cétones β, β-benzocycléniques, la rupture s'effectue de part et d'autre du carbonyle. La migration des noyaux indane et tétraline est légèrement préférentielle à celle de l'*o*-xylène (environ 52-55 %).

3. *Cétones α, β-benzocycléniques.* — Avec les tétralyl-5 tétralyl-6' cétone, F 77° [I, R^1, $R^2 = (CH_2)_4$; R^3, $R^4 = (CH_2)_4$], (diméthyl-2.3 phényl) (diméthyl-3'.4' phényl) cétone, $É_2$ 162° (I, $R^1 = R^2 = CH_3$; $R^3 = R^4 = CH)_3$, tétralyl-5 (diméthyl-3'.4' phényl) cétone, F 62° [I, R^1, $R^2 = (CH_2)_4$; $R^3 = R^4 = CH]_3$ et tétralyl-6 (diméthyl-2'.3' phényl) cétone, $É_2$ 175° [I, $R^1 = R^2 = CH_3$; R^3, $R^4 = (CH_2)_4$], l'action de l'acide peracétique ne

conduit qu'à un seul ester (II) avec des rendements variant de 80 à 85 %, et dont l'hydrolyse libère un seul acide caractérisé par l'identité des points de fusion et des spectres infrarouges avec les acides de référence.



A partir de la tétralyl-5 tétralyl-6′ cétone nous n'avons isolé que l'acide tétraline carboxylique-5, F 150°,5 (8) et le tétralol-6 (dérivé benzoylé, F 96°); de la (diméthyl-2.3 phényl) (diméthyl-3′.4′ phényl) cétone, l'acide diméthyl-2.3 benzoïque, F 144° (9) et le diméthyl-3.4 phénol, F 62; de la tétralyl-5 (diméthyl-3′.4′ phényl) cétone, l'acide tétraline carboxylique-5 et le diméthyl-3.4 phénol. Enfin, la tétralyl-6 (diméthyl-2′.3′ phényl) cétone conduit à l'acide diméthyl-2.3 benzoïque et au tétralol-6.

Pour ces quatre cétones, dans lesquelles la substitution fait intervenir simultanément les positions α et β, on observe toujours la migration du radical fixé sur l'atome de carbone le moins encombré, atome de carbone qui présente également la densité électronique la plus forte.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) R. Granger et H. Orzalesi, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2782.

(2) R. Granger, H. Orzalesi et A. Muratelle, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1971.

(3) On désignera par position α les sommets homologues 4 de l'indane, 5 de la tétraline et 3 de l'o-xylène, et par position β les sommets 5 de l'indane, 6 de la tétraline et 4 de l'o-xylène.

(4) E. Elbs, *J. Prakt. Chem.*, 35, 1887, p. 467.

(5) W. Borsche et M. Pommer, *Ber.*, 54, 1921, p. 109.

(6) W. Scharwin, *Ber.*, 35, 1902, p. 2513.

(7) A. Béhal et G. Choay, *Comptes rendus*, 118, 1894, p. 1218.

(8) J. von Braun, *Ber.*, 55, 1922, p. 1700.

(9) R. Granger, H. Orzalesi et A. Muratelle, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2337.

(*Laboratoire de Chimie organique, Institut de Pharmacie industrielle et Faculté de Pharmacie de Montpellier, Hérault.*)

ERRATUMS

—

(*Comptes rendus* du 16 novembre 1964.)

Note présentée le 9 novembre 1964, de M. *Raymond Quelet*, Mmes *Colette Broquet* et *Marie-Françoise Ruasse-Touré*, Étude des produits de condensation du chloracétal et du dichloracétal diéthyliques sur l'acide gallique :

Pages 3571 à 3574, dans toutes les phrases où les dérivés de l'acide éthylgallique sont désignés comme dérivés du phényléthane, *supprimer* le mot acide qui figure par erreur devant le nom du composé envisagé.



MINÉRALOGIE. — *Dépôt de carbonate de calcium par congélation et teneur en bicarbonate des eaux résiduelles.* Note (*) de MM. **Camille Ek** et **Albert Pissart**, présentée par M. Jean Wyart.

Des cristaux de $CaCO_3$ ont été obtenus par congélation d'eaux bicarbonatées. L'eau résiduelle était sursaturée. Le dégagement du CO_2 gazeux accompagnant la précipitation en fait un processus pratiquement irréversible. D'où l'explication de la dureté extrême de certaines eaux naturelles en période de gel.

A. Cailleux (1964) (1) a récemment souligné la possibilité de trouver, entre autres dans les sédiments actuels de l'Antarctique et quaternaires de l'Europe, des dépôts chimiques formés par congélation des solutions du sol.

La congélation progressive d'une solution du sol séparerait de la glace, constituée d'eau presque pure, et de l'eau résiduelle dont l'accroissement progressif de la teneur en corps dissous pourrait aboutir à la précipitation du soluté.

Avec les encouragements de M. A. Cailleux, l'aide et les conseils de M. P. Macar et les avis éclairés de M. M. Collard, nous avons cherché à contrôler cette hypothèse en laboratoire. Une dizaine d'expériences ont conduit aux résultats suivants :

1. *Enrichissement en bicarbonate des eaux résiduelles.* — On a exposé au gel un récipient contenant 8 l d'eau provenant de la distribution de la ville de Liège et dont la teneur en carbonate, mesurée par alcalimétrie, était au départ de 299 mg $CaCO_3$/l. Le récipient a été isolé latéralement et sa partie inférieure maintenue pendant le gel dans une chambre chaude à + 5°C; la congélation s'est ainsi effectuée de haut en bas, très lentement, permettant la croissance de cristaux importants et évitant leur emprisonnement dans la glace. La température de la chambre froide a été maintenue à — 5°C pendant 4 jours et à — 15°C le 5e jour.

A ce moment, l'expérience a été interrompue et les eaux analysées : 5,5 l d'eau étaient transformés en glace et 2,5 l subsistaient sous forme liquide.

La quantité d'eau évaporée était négligeable : une couche de glace continue, qui avait recouvert le récipient en moins de 2 h, a considérablement ralenti l'évaporation.

Les résultats des analyses d'eau sont les suivants :

	pH.	mg $CaCO_3$/l.
A. Au départ de l'expérience	7,25	299
B. Eau de fonte de la glace	7,50	33
C. Eau résiduelle immédiatement recueillie	7,45	755
D. Eau résiduelle, après filtration	–	715

A la fin de l'expérience, un précipité de $CaCO_3$ tapissait le fond du récipient; l'eau résiduelle (C) était sursaturée en bicarbonates, si l'on se réfère aux courbes établies par J. Tillmans (1932) ([2]) et améliorées par divers auteurs dont le dernier en date est H. Roques (1964) ([3]). La mesure après filtration (D) établit clairement que la teneur élevée en $CaCO_3$ est bien due pour la plus grosse part à du bicarbonate en solution. De telles solutions sont évidemment très instables; après une douzaine d'heures, on y observe un précipité de $CaCO_3$.

2. *Précipitation de* $CaCO_3$. — Les cristaux recueillis à la fin de la même expérience au fond du récipient ont été observés au microscope, séchés à l'étuve à 50°, montés dans du baume du Canada et soumis à un nouvel examen microscopique. Ils se présentaient alors sous trois aspects :

1. Cristaux isolés de faciès divers dont les faces ont des développements fort irréguliers et dont la longueur moyenne est de 10 à 20 μ (maximum : 35 μ);

2. Agrégats formant un encroûtement lamellaire sur le fond du récipient et constitués de calcite microcristalline (de l'ordre de 1 μ);

3. Masses fibreuses, souvent fibroradiées, qui se sont développées à partir de cristaux isolés. Ces fibres n'existaient pas avant le séchage : elles sont apparues sur la lame de verre au moment de l'évaporation en étuve de la solution dans laquelle les cristaux étaient prélevés. Ces cristaux allongés (longueur : 20 à 50 μ; largeur : 1 à 2 μ) paraissent comparables en plus petit à ceux signalés par P. Krivan (1958) ([4]) en Hongrie, et par A. Cailleux (1964) à Bonneuil (Seine). Ils sont apparus, ici, lors de l'évaporation finale et rapide (quelques minutes) d'une solution sursaturée.

A la fin d'une autre expérience au cours de laquelle toute l'eau a gelé, nous avons recueilli un précipité de $CaCO_3$ que M. P. Bourguignon a analysé quelques jours plus tard aux rayons X (méthode Debye-Scherrer). Cette analyse a montré la présence de calcite exclusivement; si d'autres formes de carbonate de calcium ont existé au départ, instables, elles se sont résorbées avant la prise du radiogramme.

3. *Départ du* CO_2. — Le CO_2 libéré par la précipitation du $CaCO_3$ est dégagé sous forme gazeuse. Dans le cas d'un gel débutant par la surface, il est tout d'abord emprisonné sous forme d'inclusions dans la glace.

Au cours d'une expérience de gel-dégel de 6 l d'eau, nous avons recueilli, sous une cloche à eau, au moment de la fusion de la glace, 60 ml de gaz dont 1,4 ml seulement a été identifié comme du CO_2 par absorption par KOH. Ceci représente un gaz à une pression partielle de CO_2 de 2.10^{-2} alors que la teneur dans l'air atmosphérique est de 3.10^{-4} environ; le volume de CO_2 ainsi recueilli est cependant très faible.

Pour deux des expériences réalisées, nous avons calculé la pression partielle de CO_2 dans l'air, qui équilibrerait la teneur en CO_2 libre des

eaux étudiées d'après la formule (H. Roques, 1963 et 1964) [(3), (5)] :

$$\log P_{CO_2} = A + \log(Ca^{++}) - pH,$$

où A est la somme de plusieurs constantes qui ne dépendent, dans des conditions opératoires déterminées, que de la température. Pour l'expérience rapportée plus haut, en I, les résultats ont été les suivants :

TABLEAU I.

Échantillon.	T°C.	pH.	mg $CaCO_3$/l.	A.	P_{CO_2} (atm).
A. Eau de distribution de la ville, avant gel	9	7,25	299	8,140	73 .10^{-3}
B. Eau de fonte de la glace, au moment du dégel	0	7,50	33	8,064	1,2.10^{-3}
C. Eau résiduelle, n'ayant pas gelé.	0	7,45	755	8,064	31 .10^{-3}
D. La même, après filtration	0	7,45	715	8,064	29 .10^{-3}

On voit que P_{CO_2} pour l'eau de fonte de la glace (B) est quelque 60 fois inférieure à la teneur initiale de l'eau utilisée (A).

Dans une dernière expérience, où la totalité de l'eau a gelé, les analyses et le calcul de P_{CO_2} montrent ce qui suit :

TABLEAU II.

Échantillon.	T°C (*).	pH.	mg $CaCo_3$/l (**).	A.	P_{CO_2} (atm).
E. Eau de distribution de la ville, avant gel	9	6,90	357	8,140	62.10^{-3}
F. Eau de fonte, après dégel complet	3	7.50	278	8,088	11.10^{-3}
G. La même, après filtration sur deux filtres très fins	3	7.45	259	8.088	11.10^{-3}

(*) Au moment de l'analyse.
(**) Par complexométrie.

La pression calculée est, après gel et dégel, six fois moindre qu'au départ. Il ressort donc clairement des tableaux I et II que l'eau de fonte de la glace est fortement appauvrie en CO_2.

Conclusions. — 1. Lors de la congélation d'une masse d'eau, l'apparition de glace très peu chargée en bicarbonate s'accompagne d'une augmentation très forte de la dureté de l'eau résiduelle. Ce phénomène donne naissance à des eaux d'une dureté extraordinaire. Par contre, au moment du dégel, des eaux particulièrement douces sont libérées par la fonte de la glace (Feulner et Schupp, 1963) (6). Ce processus est évidemment important pour l'interprétation des teneurs en bicarbonate des eaux des régions froides.

2. La précipitation de $CaCO_3$ par congélation est facilement réalisable en laboratoire et doit effectivement se produire fréquemment dans la

nature. C'est ce processus qui nous semble bien être à l'origine des dépôts calcaires sous-glaciaires décrits notamment par F. Bauer (1961) (7) et L. Kers (1964) (8). Les variations de pression invoquées par ces auteurs ont dû provoquer des alternances de fusions et regels, responsables de ces dépôts.

3. Le dégagement de CO_2 indique clairement que ce processus n'est pas immédiatement réversible. Le calcaire précipité lors de la congélation ne retournera éventuellement en solution que très lentement après la fusion de la glace; la vitesse de la réaction sera limitée par la vitesse de la diffusion du CO_2 de l'air dans l'eau.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) A. Cailleux, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1, 1964, p. 11-12.
(2) J. Tillmans, *Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser*, 2e éd., Halle, 1932.
(3) H. Roques, *Annales de Spéléologie*, 19, 1964, p. 255-484.
(4) P. Krivan, *Földt Közl.*, 88, 1958, p. 201-209.
(5) H. Roques, *Annales de Spéléologie*, 18, 1963, p. 141-184.
(6) A. J. Feulner et R. G. Schupp, 1963 — *U. S. Geol. Survey Prof.*, Paper 475 B, p. B 189-B 191.
(7) F. Bauer, *Zeitschrift für Gletscherkunde and Glazialgeologie*, 4, no 3, 1961, p. 215-225.
(8) L. E. Kers, *Geologiska Föreningens i Stokholm Förhandlingar*, 86, 1964, p. 292-310.

(Laboratoire de Géologie et Géographie physique, 7, place du XX-Août, Liège, Belgique.)

TECTONIQUE. — *A propos de l'âge de la mise en place des nappes bétiques (Espagne méridionale).* Note (*) de MM. **François Fernex**, **Claude Lorenz** et **Jean Magné**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les Cordillères bétiques sont subdivisées en deux zones longitudinales principales : les zones externes au Nord, les zones internes ou bétiques *s. s.* au Sud.

Les étapes orogéniques des zones externes sont assez bien fixées; le paroxysme de la tectonique tangentielle se situe au Miocène inférieur-moyen. Par contre, le problème de l'époque de la mise en place des nappes des zones internes n'est pas encore résolu. Jusqu'à maintenant il était seulement établi que les charriages bétiques (zones internes) sont post-triasiques et antérieurs au dépôt d'une série dont le terme daté le plus ancien appartient au Miocène moyen. Dans la région de Lorca-Velez Rubio (Cordillères bétiques orientales) certaines observations nous permettront de cerner ce problème.

Rappel de notions structurales. — Les zones externes sont formées essentiellement de terrains mésozoïques et tertiaires. On y a défini ([1]) trois grands domaines qui sont, du Nord au Sud : *a*, le Prébétique, couverture écaillée de la Meseta; *b*, le Subbétique (*s. s.*), pays de nappes, où, sur le Lias calcaréo-dolomitique, les assises sont généralement marneuses, au moins jusqu'à l'Éocène; *c*, le Pénibétique, bordure méridionale du Subbétique, où le Jurassique moyen et supérieur et le Néocomien sont surtout calcaires.

Au Sud du Pénibétique, s'étendent les nappes bétiques (*s. s.*) qui sont principalement constituées de formations paléozoïques et triasiques plus ou moins métamorphiques. On y a distingué trois grands domaines structuraux et lithologiques qui sont : *a*, le Bétique de la Sierra Nevada (Nevado-Filabrides) affecté par le métamorphisme « alpin ». Ce complexe affleure largement dans la Sierra Nevada et dans son prolongement oriental, la Sierra de los Filabres, chaînes allongées Est-Ouest; *b*, les Alpujarrides, qui ont moins subi l'influence du métamorphisme « alpin ». Elles s'étalent au Nord et au Sud de l'axe de la Sierra Nevada. Les rapports entre les Alpujarrides situées au Sud de cet axe et celles du Nord ne sont pas totalement éclaircis; *c*, le Bétique de Malaga, peu ou pas métamorphisé. Ce domaine borde au Nord les zones bétiques centrales et orientales. Il chevauche largement les Alpujarrides ainsi qu'en témoignent quelques klippes méridionales. On y a distingué plusieurs unités ou sous-unités structurales. Le Paléozoïque supérieur, non métamorphique en général, surtout argilo-gréseux, ne présente guère de particularités stratigraphiques

marquées par rapport aux séries du même âge des régions plus ou moins voisines, tant en Espagne méridionale qu'en Afrique du Nord. Sur ce Paléozoïque malagais et le Permo-Trias, reposent des formations mésozoïques et éocènes réduites.

Le Bétique de Malaga est le seul domaine des zones internes où l'on ait reconnu avec certitude des niveaux post-rhétiens. Notre information sur les événements jurassiques, crétacés et nummulitiques dans les domaines alpujarrides et névado-filabrides est donc très incomplète et l'âge du recouvrement de ces domaines par le Bétique de Malaga ne peut être précisé. Tout ce qu'on est en mesure d'affirmer, c'est que la nappe de Malaga a recouvert le domaine alpujarride en discordance, après qu'aient été élaborées certaines figures dues à la tectonique de grand style; cette tectonique étant antérieure au Miocène moyen. Des observations faites au Sud de la Sierra de las Estancias, au Nord-Est de Puerto-Lumbreras, permettent toutefois d'assurer que l'arrivée du Bétique de Malaga y précède non seulement le Miocène moyen mais aussi le dépôt de calcaires identiques à ceux de la formation de Alamo, près de Vera (2) qu'on doit rapporter au Miocène inférieur.

Par ailleurs, M. Durand-Delga et J. M. Fontboté (3) ont signalé le chevauchement d'un Oligocène supérieur par une unité alpujarride, à la fenêtre de la Mora, au Nord-Est de Grenade; mais on ignore à quel domaine structural cet Oligocène appartient. Cette observation n'infirme donc pas la possibilité d'une phase tectonique de charriages anté-miocène. Au contraire, dans la région de Lorca-Velez Rubio, des manifestations d'un paroxysme de tectonique tangentielle antérieur à l'Oligocène supérieur peuvent être mises en évidence.

La région de Lorca-Velez Rubio est située à la limite des zones externes et internes, séparées ici par la dépression ou le « corridor » (4) de Velez Rubio où affleurent surtout de l'Oligocène et du Miocène. Ces niveaux s'étendent vers le Nord où ils participent à la constitution du Pénibétique et du Subbétique et vers le Sud, où ils sont associés au Bétique de Malaga.

Nous appelons Oligocène supérieur des couches sans Nummulites caractérisées par la présence de Lépidocyclines (Eulépidines et Néphrolépidines), de *Miogypsinoides complanata* et *Miogypsina* sp. et d'*Almæna*, en particulier *A. escornebovensis*. Le Miocène inférieur comporte des niveaux à *Miogypsina* sp. et Néphrolépidines. Ce Miocène inférieur vient parfois en continuité à la suite de l'Oligocène supérieur, mais généralement il est transgressif sur des assises variées; par endroits il passe sans discontinuité au Miocène moyen.

Rapports entre l'Oligocène supérieur et le Bétique de Malaga. — Examinons en trois points les rapports entre le Bétique de Malaga septentrional et l'Oligocène supérieur.

A Cimbre [sous-unité de Cimbre-Xiquena ([5])], le Trias, le Jurassique, le Crétacé et l'Éocène sont plissés en un synclinal couché vers le Sud; l'Oligocène supérieur, qui n'est pas impliqué dans cette structure, le recouvre en transgression. Un peu plus à l'Est, à Yesera, l'Oligocène supérieur scelle les deux sous-unités de Cimbre et de El Llano-Cerro de la Venta ([5]). Au Miocène inférieur, tout l'ensemble, y compris l'Oligocène, a été cisaillé et s'est déversé légèrement vers le Nord. Plus à l'Est encore, au Sud du Pantano de Lorca, la séparation des sous-unités malagaises n'est plus nette. Il s'agit en fait d'une zone qui prolonge celle de Cimbre et d'éléments malagais encore plus septentrionaux comportant toujours du Paléozoïque, du Mésozoïque et de l'Éocène. L'Oligocène supérieur y repose sur des écailles et replis généralement déversés vers le Sud. Comme précédemment, la tectonique du début du Miocène, favorisant des mouvements de bascule à faible composante horizontale dirigée vers le Nord, a disloqué les structures antérieures.

Relations entre le Pénibétique (Sud du Gigante et du Buitre) et l'Oligocène du « corridor ». — Dans le « corridor », l'Oligocène gagne en épaisseur; sous les marnes plus ou moins gréseuses et les calcaires marneux de l'Oligocène supérieur, apparaît une série d'argiles limoneuses et de grès comportant quelques fragments de micaschistes, de lydiennes et tourmaline pouvant provenir, au moins en partie, de la destruction du Paléozoïque de Malaga. Au Nord du rio Velez-Corneros, cet Oligocène du « corridor », fort disloqué, s'appuie en discordance contre des terrains crétacés et éocènes formant des plis déversés vers le Sud et qui appartiennent déjà au Pénibétique.

Relations entre l'Oligocène du Subbétique méridional et les terrains plus anciens. — Vers le Nord, en s'approchant du Subbétique (*s. s.*), on constate que l'Oligocène devient calcaire et marneux; il est donc nettement moins terrigène que dans le « corridor » de Velez Rubio. Il est de plus rarement transgressif. La partie inférieure de cet Oligocène montre des replis, généralement couchés vers le Nord, qui sont antérieurs au dépôt de l'Oligocène plus élevé. Le plus souvent, la série semble continue : plissements et sédimentation se sont donc produits simultanément. Parfois les zones anticlinales en formation ont pu être légèrement émergées; mais en général, elles ont servi de supports aux organismes constructeurs dont l'accumulation a donné des amas récifaux. Ce phénomène de plissements sous-marins était déjà esquissé à l'Éocène moyen-supérieur.

Conclusions. — Dans la région de Lorca nous voyons que des structures témoignant d'une étape importante de tectonique tangentielle ont été édifiées entre l'Éocène moyen-supérieur et l'Oligocène supérieur. Cette tectonique affecte à la fois la portion méridionale des zones externes et

le Bétique de Malaga voisin. L'Oligocène supérieur ne peut donc guère servir à caractériser des sous-unités malagaises, déjà dessinées antérieurement. Par contre, l'analyse des structures examinées ne permet pas d'affirmer l'existence de phases de charriages plus anciennes (anté-priaboniennes). De telles phases sont donc hypothétiques et l'époque de la formation des nappes alpujarrides et névadofilabrides reste indéterminée.

Nous constatons, d'autre part, qu'à l'intérieur du Bétique de Malaga septentrional et dans le Pénibétique voisin, le sens des chevauchements et des déversements antérieurs à l'Oligocène supérieur est orienté vers le Sud. Ces mouvements vers le Sud avaient déjà été reconnus (« poussées antibétiques » de M. Blumenthal); mais ils avaient été attribués à des jeux tectoniques tardifs, alors qu'ils apparaissent en réalité comme relativement anciens par rapport aux paroxysmes tangentiels définis dans la zone subbétique et dans celle des flyschs.

L'agencement structural de cette région de Lorca, établi à l'Oligocène n'a été que peu modifié au Miocène inférieur; le « corridor » de Velez a continué de s'enfoncer tout en se rétrécissant, alors que les massifs qui le bordent s'élevaient, parfois en se déversant légèrement vers la dépression intermédiaire.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) M. Blumenthal, *Ecl. geol. Helvetiæ*, 20, n° 4, 1937, p. 487-532; P. Fallot, *Cons. sup. Inv. cient.*, Lucas Mallada, Madrid, 1945, p. 1-719.

(2) H. Völk et H. Rondeel, *Geol. Mijnb.*, 43, n° 7, 1964, p. 310-315.

(3) M. Durand-Delga et J. M. Fontboté, *Rev. Geogr. phys. Geol. dyn.*, 2e série, 3, n° 4, 1960, p. 181-187.

(4) M. Blumenthal, *Geol. Rundsch.*, 24, nos 3-4, 1933, p. 170-187.

(5) F. Fernex, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 5, 1963, p. 370-374.

(*Laboratoire de Géologie générale, Sorbonne,*
Laboratoire de Géologie, Collège de France
et *Laboratoire de Géologie, ESSOREP, Begles, Gironde.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sur le fractionnement des sédiments meubles.* Note (*) de M. **Léopold Berthois** et Mlle **Suzanne Bouillé**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Des essais poursuivis sur des dosages simples, montrent l'influence prépondérante du fractionnement initial et la nécessité d'opérer sur une granulométrie faiblement hétérométrique.

Les recherches sédimentologiques comportent un nombre toujours croissant de dosages exécutés sur des sédiments meubles préalablement fractionnés à cet effet.

Ayant observé des écarts, parfois importants, entre des résultats de dosage, nous avons recherché l'influence du fractionnement du sédiment en fonction de son hétérométrie granulométrique.

Nous avons préparé des mélanges de quartz pur et de débris organogènes de granulométrie connue, d'abord identiques, puis dissemblables.

Nous avons réalisé les mélanges suivants après séchage à l'étuve :

Quartz (%)	90	75	50	25	10
Débris organogènes calcaires (%)	10	25	50	75	90

Sur ces quantités intimement mélangées dans un mortier de bois, nous avons fait des prélèvements successifs de 1, 2, 5 et 10 g, qui ont été réitérés chacun trois fois.

Puis la fraction calcaire de chaque mélange a été attaquée avec HCl d'abord dilué, puis concentré. Après attaque complète et lavage, le résidu insoluble a été dosé pondéralement trois fois sur chacune des quantités définies plus haut.

Première expérience sur un mélange faiblement hétérométrique. — Composition granulométrique des fractions soluble et insoluble :

	Diamètres (mm).			
	1,48. 1,09.	0,75.	0,51.	0,36.
Poids des débris coquilliers (g)	3,7	53,8	30,1	11,6
Poids du quartz (g)	5,3	51,0	32,0	11,7

On voit donc qu'en fait, plus de 80 % du sédiment était compris entre les diamètres de 1,09 et 0,51 mm.

Les mélanges ont été exécutés en respectant ces proportions.

Deuxième expérience sur un mélange hétérométrique. — Les diamètres ont été choisis en nous inspirant d'un dépôt naturel où les grains de la fraction minérale auraient des vitesse de chute dans l'eau, sensiblement identiques à ceux de la fraction organogène (A. Guilcher et L. Berthois, 1959) (1).

Soit, pour les grains de Maërl : 2,18 à 1,09 mm ($\varphi_m = 1,63$ mm) et pour ceux de quartz : 0,51 à 0,24 mm ($\varphi_m = 0,375$ mm).

Troisième expérience sur un mélange fortement hétérométrique. — Les diamètres ont été choisis avec les mêmes préoccupations que précédemment. Les débris organogènes sont des fragments de lamellibranches actuels.

Soit, pour les plaquettes de lamellibranches 4 à 3 mm ($\varphi_m = 3,5$ mm) et pour les grains de quartz 1,48 à 0,75 mm ($\varphi_m = 1,12$ mm).

Exposé des résultats dans le tableau suivant : Les valeurs maximales et minimales sont exprimées en résidu insoluble et choisies parmi les trois dosages effectués sur chaque prise d'essai.

Valeurs maximales et minimales observées pour des prises d'essai de				Teneur exacte en résidu insoluble
1 g.	2 g.	5 g.	10 g.	(%).
Première expérience : Mélange faiblement hétérométrique.				
90,6-88,9	91,5-87,4	89,8-89,6	90,1-89,0	90
75,1-70,9	74,6-74,4	76,1-73,2	75,4-73,5	75
54,3-46,2	52,5-45,4	50,1-47,2	51,0-49,4	50
23,8-22,9	24,8-24,1	28,1-24,7	25,3-24,2	25
11,6- 8,2	11,0- 8,6	10,3- 9,6	10,9- 9,8	10
Deuxième expérience : Mélange hétérométrique.				
81,1-63,1	80,5-74,9	77,3-75,1	73,3-72,4	90
75,9-63,7	69,2-49,2	71,5-57,7	67,6-58,1	75
50,8-28,4	60,7-48,6	50,1-24,3	52,3-35,3	50
33,1-16,4	32,5-14,0	34,8-17,3	27,9-12,6	25
27,5- 5,3	22,6-11,6	11,8- 3,1	11,6- 3,4	10
Troisième expérience : Mélange fortement hétérogène.				
96,4-90,6	96,7-92,5	91,1-85,2	95,1-87,0	90
94,7-60,1	95,2-75,8	83,6-66,7	74,9-63,3	75
69,1-37,5	80,5-41,8	64,5-48,8	52,9-44,0	50
41,8-15,7	28,0- 9,3	35,8-23,1	33,8-16,2	25
14,7- 9,3	17,3-13,6	13,4- 8,6	16,8- 4,4	10

L'examen de ce tableau montre que :

1° Les écarts observés ne peuvent être imputables qu'au prélèvement de la fraction sédimentaire soumise à l'analyse.

2° Les écarts sont inférieurs à 5 % en valeur absolue lorsque le mélange est faiblement hétérométrique. Dans un mélange hétérométrique les écarts atteignent fréquemment 15 % en valeur absolue et dépassent parfois 25 %. Enfin, dans un mélange fortement hétérométrique, les écarts de 15 à 20 % sont fréquents, ils peuvent même dépasser 30 %.

3° Le poids du prélèvement n'a pas d'influence nettement marquée sur l'amplitude de l'erreur.

4° Il est indispensable de rendre la granulométrie homogène par le broyage d'une quantité importante de sédiment meuble avant d'opérer le fractionnement destiné au dosage.

Conclusion. — Les résultats de cette étude limitée à une manipulation simple et fréquente peuvent être étendus à de nombreux problèmes concernant, non seulement la conservation de la répartition granulométrique dans un fractionnement (L. Berthois, 1959) (2), mais aussi le maintien de la composition minéralogique et chimique, qui est la base essentielle de l'exactitude des dosages.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) L. Berthois et A. Guilcher, *Cahiers océanographiques*, n° 1, 2e année, janvier 1959, p. 13-23.

(2) L. Berthois, *Technique de l'analyse granulométrique*, C. D. U., Paris, 1959, 70 pages.

(*École Nationale Supérieure agronomique,*
65, rue de Saint-Brieuc, Rennes, Ille-et-Vilaine.)

PÉDOLOGIE. — *Les rendzines historiques des buttes coquillières de Saint-Michel-en-l'Herm (Vendée).* Note (*) de MM. **Jacques Dupuis**, **Jean-Pierre Dutreuil** et **Pierre Jambu**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Un sol de rendzine développé à l'époque historique sur les amas de coquilles d'huîtres de Saint-Michel-en-l'Herm, datés de 1066 après Jésus-Christ, montre la rapidité de la pédogenèse des sols de ce groupe sous le climat atlantique.

La Marais poitevin est un ancien golfe marin comblé depuis le quaternaire récent par une argile compacte gris bleuâtre ou verdâtre connue sous le nom local de *bri*. Sur le territoire de Saint-Michel-en-l'Herm (Vendée), d'étranges reliefs désignés sur les cartes par le terme de « montagnes de coquillages » retiennent depuis quatre siècles l'attention des géologues. Il s'agit de gigantesques amas de coquilles d'huîtres (*Ostrea edulis*) épais d'une douzaine de mètres qui formaient au lieu-dit *Les Chauds* trois buttes longues de plusieurs centaines de mètres, larges de quelques dizaines et hautes de 4 à 8 m au-dessus des prés.

Verger [1959 ([1])] a fait le point des opinions avancées, tant par les savants qui voient dans ces amas d'huîtres d'anciens bancs naturels, tel Ranson [1959 ([2])] parmi les auteurs récents, que par les partisans de leur origine anthropique. Cependant, les derniers travaux de Ters et Verger [1958 ([3])] et de Patte, Ters et Verger [1961 ([4])] apportent des arguments particulièrement solides; ils semblent démontrer avec certitude que ces buttes coquillières sont le produit de l'activité humaine et ne représentent que d'énormes tas de « débris de cuisine ». Leur plancher repose sur un bri dont l'étude palynologique a prouvé l'âge Flandrien terminal. D'autre part, la datation au carbone 14 a montré que les huîtres de la base des amas vivaient en 1066 $\pm$ 100 après Jésus-Christ.

L'exploitation intensive des coquilles a presque complètement fait disparaître ces buttes. Sur les témoins qui subsistent, on peut cependant étudier le sol qui s'est formé en moins de neuf siècles sur les flancs raides des amas. L'érosion y fut certainement favorisée par une pente forte (27 à 28°) et par le piétinement des moutons qui ont dégradé la surface en y provoquant la formation de micro-pieds-de-vaches. On remarque d'ailleurs sur le sol d'abondants débris de coquilles brisées sous les sabots du bétail. La végétation des buttes est une pelouse calcicole mais nullement halophile.

Les horizons du profil présentent les caractères suivants, de haut en bas :

A, 0 à 9 cm : Quelques débris de coquilles enrobés dans une masse terreuse brun grisâtre (Munsell 2.5 Y 5/2 à l'état sec). Texture calcaire humo-argilo-sablo-limoneuse. Structure assez forte grenue à tendance polyédrique. Limite inférieure floue. Horizon d'activité biologique forte avec beaucoup de racines.

(B), 9 à 40 cm : Coquilles fragmentées plus abondantes mêlées à de petites mottes terreuses gris brunâtre clair (Munsell 2.5 Y 6/2 à l'état sec). Texture calcaire argilo-limono-sableuse humifère. Structure moyenne grenue à tendance polyédrique sans revêtements. Limite inférieure nette. C'est un horizon d'altération faisant transition entre A et C.

C, Au-dessous de 40 cm : Roche mère. Les coquilles plus ou moins litées constituent la grande masse du matériel; on voit entre elles une faible quantité de matière terreuse gris clair (Munsell 2.5 Y 7/2 à l'état sec) de texture calcaro-argilo-limono-sableuse. Absence de racines.

Enfin, F. Verger nous a confié un échantillon de bri prélevé dans un sondage à 5,30 m de profondeur au-dessous des buttes. Il se présente comme une argile calcaire de teinte gris verdâtre (Munsell 5 GY 6/1 à l'état sec).

Les résultats des analyses effectuées selon les techniques pédologiques habituelles sont rassemblés dans le tableau ci-après.

Dans le profil pédologique proprement dit, compte tenu de la richesse en matières organiques de l'horizon A, on ne décèle aucun phénomène de lessivage notable. Les teneurs en calcaire total et actif sont élevées dans tout le profil. On observe généralement une bonne corrélation entre la teneur en calcaire actif et la surcharge en calcaire des fractions fines (argiles et limons fins), alors que les sables grossiers des échantillons non décarbonatés apparaissent essentiellement constitués de débris de coquilles. Le rapport du calcaire total au calcaire actif passe de 3,73 en A et 3,75 en (B) à 7,71 en C, traduisant une fragmentation des coquilles de plus en plus poussée de la base au sommet du sol. Tous les horizons ont un pH (eau) élevé, très peu abaissé par le chlorure de potassium, ce qui implique une faible acidité d'échange et un complexe argilo-humique saturé de calcium. L'horizon A est riche en matières organiques. Le rapport C/N y est de 10,4 mais baisse en profondeur. Ce mull calcique très bien floculé et lié à l'argile est responsable de la structure grenue caractéristique. La résistivité de l'extrait aqueux décroît en profondeur (seul indice d'un début de lessivage des sels solubles), mais reste constamment élevée : ces sols ne présentent aucun caractère salin. Les particules siliceuses de tous les horizons proviennent vraisemblablement de la gangue sableuse (de granulométrie plus grossière que le bri) qui souillait les huîtres draguées.

L'analyse aux rayons X des fractions argileuses, effectuée à la Faculté des Sciences de Strasbourg grâce à M. le Doyen G. Millot, a donné les résultats suivants. La fraction fine du bri est essentiellement constituée d'une très belle illite; la kaolinite (et peut-être aussi la chlorite), très peu abondante, est cependant présente et bien cristallisée; tous ces minéraux y sont très peu altérés. Dans les horizons A, (B) et C du sol, la fraction argileuse est composée d'illite dominante sur la chlorite; la proportion des différents minéraux reste la même, mais les diagrammes sont de moins en moins beaux de la base vers le haut du profil. La diminution de cristallinité des minéraux argileux résulte vraisemblablement de leur altération progressive au cours de la pédogenèse.

Les caractères morphologiques et analytiques du profil montrent qu'il s'agit d'un sol du groupe des rendzines amorçant un début d'évolution vers un sol brun calcaire (Rendoll eutrochreptique de la classification américaine).

Horizons......	A.		(B).		C.		Bri profond.	
Particules grossières...	9,2		14,0		77,6		0	
Terre fine............	90,8		86,0		22,4		100	
Terre fine.....	(1).	(2).	(1)	(2).	(1).	(2).	(1).	(2).
Argile..............	11,6	15,5	12,6	18,4	12,1	14,4	57,3	60,7
Limons fins...........	6,9	17,5	7,0	16,4	6,6	15,4	10,7	17,9
Limons grossiers.......	4,3	12,3	2,7	15,7	15,4	28,3	7,2	11,7
Sables fins............	6,9	14,5	14,6	25,1	15,4	27,8	3,4	5,6
Sables grossiers........	1,0	27,4	1,0	20,9	0,5	13,9	2,7	4,4
Calcaire total..........	55,1		58,1		49,3		21,4	
Calcaire actif..........	14,8		15,5		6,4		7,0	
Matières organiques....	14,0		5,1		0,8		0,4	
C....................	63,1		29,5		5,2		–	
N....................	6,9		4,0		0,9		0,6	
$\frac{C}{N}$....................	10,4		7,5		5,4		–	
pH (eau).............	7,9		7,9		8,6		9,2	
pH (KCl).............	7,7		7,8		8,2		8,0	
Sels solubles..........	2 964		2 546		2 204		–	

Particules grossières (sup. 2 mm) et terre fine (inf. 2 mm) sont exprimées en pour-cent de la terre totale sèche à l'air.

Argile (inf. 2 μ), limons fins (2-20 μ), limons grossiers (20-50 μ), sables fins (50-200 μ), sables grossiers (200μ-2 mm), calcaire total, calcaire actif et matières organiques sont exprimés en pour-cent de la terre fine sèche à 105°.

C et N sont exprimés en pour-mille de la terre fine sèche à 105°.

Les sels solubles sont exprimés en ω (résistance de l'extrait aqueux).

(1) Analyse mécanique après décarbonatation.

(2) Analyse mécanique sans décarbonatation.

Ainsi se trouve démontrée l'extrême rapidité de la pédogenèse des sols de ce groupe puisqu'en moins de neuf siècles (vraisemblablement en six siècles car la datation porte sur les huîtres de la base des buttes) s'est formé un solum épais de 40 cm. L'extrême perméabilité de la roche mère et l'humidité du climat atlantique l'ont sans doute accélérée. Dokouchaiev [1883 ([5])] avait fait autrefois des observations analogues et décrit une rendzine formée sur les blocs de calcaires siluriens dont sont construits les remparts de la forteresse de Staraïa Ladoga édifiée en 1116.

Dans les deux cas il s'agit de sols historiques, donc monophasés et développés sous l'influence des seules conditions climatiques actuelles. L'analogie des roches mères calcaires a entraîné la similitude des profils pédologiques, bien que le climat du Nord de la Russie soit sensiblement différent de

celui du littoral atlantique. Les rendzines apparaissent avant tout comme des sols lithomorphes et relativement jeunes sous les climats où l'abondance des précipitations provoque la dissolution du calcaire.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) F. VERGER, *Norois*, 21, 1959, p. 35-45.

(2) G. RANSON, *Bull. Inst. Océanogr. Monaco*, 56, n° 1146, 1959, 25 pages.

(3) M. TERS et F. VERGER, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 7, 1958, p. 601-606.

(4) E. PATTE, M. TERS et F. VERGER, *Bull. Inst. Océanogr. Monaco*, 58, n° 1211, 1961, 7 pages.

(5) V. DOKOUCHAÏEV, *La Société économique volontaire*, Saint-Pétersbourg, 1883.

(*Laboratoire de Pédologie de la Faculté des Sciences,*
5, rue des Vieilles-Boucheries, Poitiers, Vienne.)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *A propos d'une Note récente de M. Guédès.*
Note (*) de M. **Lucien Plantefol**, Membre de l'Académie.

Des figures illustrant cette Note et relatives à des sépales virescents du *Convolvulus arvensis* se dégage une conclusion importante que l'auteur n'a pas énoncée. L'expression « pétales soudés » à propos de la fleur gamopétale est inexacte, malgré son emploi habituel; cette réserve ressort de l'histoire même des vocables qui se rapportent à ce sujet.

La Note de M. Guédès, parue dans les *Comptes rendus* du 9 décembre 1964 [1], m'amène à préciser deux points que je pense très intéressants. Il a étudié des fleurs virescentes du *Convolvulus arvensis* L. A propos des sépales, ses figures me semblent conduire à des conclusions un peu différentes des siennes. Mis en cause par lui à propos de la « soudure » des pétales, je pense utile d'apporter ici quelque clarté nécessaire.

1. *Sépales.* — La Note de M. Guédès fournit 11 figures schématiques relatives à la nervation du sépale normal (*fig.* 1), puis de diverses formes réalisant des degrés de virescence de plus en plus forts et surtout des modifications progressives de la forme. Le terme ultime de cette série est la « figure 11 : Sépale très virescent, analogue à une feuille végétative ». Le titre de la note « Sépale, pétale et feuille végétative chez le *Convolvulus arvensis* » et son texte laissent entendre que le terme de cette évolution tératologique du sépale est la feuille végétative normale. Il est regrettable que d'une part l'échelle des figures ne soit pas donnée (elle n'est sans doute pas la même pour les 11 dessins), et que d'autre part la feuille végétative normale ne soit pas étudiée.

Je ne pense pas que M. Guédès, qui s'occupe de la naissance et de la vascularisation d'oreillettes, ait tiré parti de ce que montrent les dessins qu'il a donnés. Sa description du sépale normal est incomplète. Le fait qui frappe, lorsqu'on regarde la figure 1, c'est le caractère qui oppose le faisceau médian, qui n'est pas ramifié, et les deux faisceaux latéraux, progressivement ramifiés de la base vers le sommet du sépale. La modification la plus importante, concernant la vascularisation, quand on suit les figures 1 à 11, est le développement et la ramification de ce faisceau médian, rencontrée dans les figures 5, 7, 8 et 9. Cette ramification n'est prise en considération par l'auteur qu'à l'occasion de la figure 10, où, pour la première fois, il est fait allusion à « un rameau du médian ».

Si l'on attache une importance majeure aux faisceaux et à leur trajet, on doit penser, en analysant ces figures, que le développement d'un limbe est corrélatif de la croissance de la seule partie axiale du sépale normal

qui entoure le faisceau médian, tandis que régressent les parties latérales et la vascularisation qui les caractérise. Par cè que nous avons une série continue, il est possible de préciser des homologies. Le sépale 11 est bien homologue du sépale 1. La partie axiale du sépale 1, parcourue par un faisceau médian non ramifié, a pour homologue le limbe et le pétiole presque entiers du sépale 11 avec sa vascularisation. Les deux parties latérales du sépale 1 ont pour homologues chacune une toute petite bande de tissu bordant le pétiole et l'oreillette de 11.

Quant à établir une homologie entre le sépale 11 et la feuille végétative, cela n'est pas possible sans une étude de cette feuille végétative. Devraient être comparées particulièrement les chaînes libéro-ligneuses au passage du pétiole au limbe. Je n'ai aucune objection contre l'idée d'une homologie, les sépales étant formés, dans les cas qui ont été étudiés, par le même anneau initial qui a formé les feuilles ou par un anneau initial du même type. Mais une homologie doit être établie et non affirmée sur une simple analogie.

2. *Pétales.* — A propos de la corolle, ce ne sont pas des données un peu insuffisantes pour une conclusion, que j'examinerai, mais la prétendue « soudure » des pétales de la corolle gamopétale sur laquelle M. Guédès me met en cause. J'ai en effet « nié » que la corolle gamopétale fût formée de pétales « soudés ». Il est utile, pour comprendre la question, de suivre l'histoire des connaissances relatives à cette corolle.

On sait que le terme πέταλον, utilisé par les auteurs grecs avec le sens de feuille, indifféremment pour les feuilles vertes ou les pièces colorées des fleurs, a été spécialisé par Fabius Colonna dans son Φυτοβάσανος (1592), à la faveur de deux citations de Dioscoride, avec ce bref commentaire : *floris folium,* πέταλον *intelligendum.* « C'est comme feuille de la fleur que πέταλον doit être entendu. » Adopté sous la forme latine *petalum* par les auteurs du XVII[e] siècle, il a donné en composition divers termes qualifiant la corolle ou la fleur : *monopetalus* sert alors à qualifier la fleur que nous nommons aujourd'hui gamopétale et est synonyme de *unifolius.* Ray écrit [2] : *Flos* simplex, *vel* unifolius *est, vel* multifolius... *Florem* monopetalon uniformem *cum Jungio voco,...* « La fleur simple est soit à une seule feuille, soit à plusieurs feuilles... J'appelle avec Jungius fleur monopétale régulière... » et trois de ses tableaux se rapportent aux fleurs monopétales. Dans la classification de Tournefort de même, quatre classes d'Herbes et une classe d'Arbres sont les *Monopetali.* Un siècle plus tard la classification des *Genera Plantarum* d'Antoine-Laurent de Jussieu divisera ses *Dicotyledones* en *Apetalæ, Monopetalæ, Polypetalæ.*

C'est dans la première édition de la *Théorie élémentaire de la Botanique* (1813) qu'Augustin Pyrame de Candolle expose l'idée de l'importance des adhérences chez les Végétaux. Au livre II : Théorie de la classification naturelle, dans le chapitre II : Des moyens de connaître la vraie nature

des organes et des causes d'erreur à éviter dans cet examen, l'article 2 est intitulé : *Adhérences ou greffes d'organes*. Partant de l'opération populaire de la greffe, par le moyen d'anomalies fréquentes (« on voit souvent deux cerises, deux fraises greffées en une seule, deux fleurs voisines se souder de manière à n'en former qu'une seule qui présente alors un nombre double de parties, deux feuilles ou deux folioles se greffer et n'en former qu'une seule de forme souvent bizarre »), il passe aux adhérences qui se produisent dans les fleurs normales et sont un « *accident constant*... Les pétales peuvent être soudés entre eux et alors la corolle est dite *monopétale*, terme fort impropre et qu'on devrait remplacer par celui de *gamopétale*. » Étymologiquement une corolle gamopétale est une corolle aux pétales unis — et c'est abusivement qu'on traduit : aux pétales soudés.

Les vocables dont A. P. de Candolle se sert pour exprimer sa pensée, méritent d'être étudiés : Comme substantifs désignant le phénomène, il emploie 24 fois adhérence, 6 fois greffe, 5 fois soudure. Mais comme adjectifs en épithètes aux organes qui réalisent entre eux des adhérences, il emploie « soudé » de préférence à un autre mot tel qu'adhérent, greffé ou rapproché — et de même pour les verbes, se souder est le plus fréquent. Aug. de Saint-Hilaire ([3]) est d'accord avec de Candolle sur cette théorie des adhérences, mais pense préférable de conserver corolle monopétale, pour ne pas changer un mot en usage depuis plus d'un siècle. En 1844, Alphonse de Candolle publie une troisième édition du *Traité élémentaire de Botanique* de son père; cet ouvrage développe beaucoup plus le chapitre sur la nature des organes : de 9 pages, l'article des Adhérences passe à 23 — par addition au texte ancien de nombreuses pages nouvelles développant une page supprimée. Il ne craint pas le mot soudure, qu'il introduit 29 fois dans l'article, tandis qu'il n'emploie adhérence que 6 fois pour éviter des répétitions. Les trois racines adhérence, soudure, greffe sont au total utilisées 41, 118, 13 fois... Et c'est pourquoi on enseignera pendant plus d'un siècle que la corolle des Gamopétales est faite de pétales « soudés ».

Qu'on le veuille ou non, tandis qu'adhérent, uni... expriment un état, soudé traduit un mode de réalisation de cet état. Les dictionnaires sont d'accord. Dès la première édition du Dictionnaire de l'Académie française (1696), souder, c'est « Lier des pièces de métal ensemble par le moyen de l'estain, ou du plomb ». Cette définition est à peine modifiée (joindre, au lieu de lier) jusqu'à la sixième édition (1835); et par exemple l'Encyclopédie précise « joindre ensemble deux morceaux de métal séparés, par le moyen d'une composition... ». Le Grand Larousse encyclopédique de 1964 dit encore « Mode d'assemblage permanent de deux pièces métalliques ou de certains produits synthétiques... » Il n'y a pas soudure s'il n'y a pas des pièces d'abord libres, qui sont ensuite réunies.

C'est dire que, tandis qu'une adhérence peut être constatée sur un objet achevé, sur un être adulte, une soudure ne peut être mise en évidence

que par comparaison d'un état initial et d'un état final; et s'il s'agit d'être vivant, sans une étude ontogénique... Or la pensée ontogénique ne figure pas dans l'œuvre de A. P. de Candolle. L'ontogénie végétale a commencé à se construire dans le domaine végétatif. L'ontogénie de la fleur n'existera pas avant l'œuvre de Payer (1857).

L'ontogénie permet d'affirmer qu'il n'y a, à aucun moment, de pétales libres qui se soudent deux à deux, de proche en proche. Il y a d'abord des pointements simultanés analogues aux primordiums des pétales d'une fleur dialypétale. Mais il se fait une croissance continue le long de la ligne où sera insérée la corolle gamopétale. Le développement se réalise d'une seule pièce, effaçant, chez le *Convolvulus*, des limites entre les pétales. Ce mode de croissance, reconnu depuis un siècle, a été défini et dénommé, il y a une trentaine d'années par Thompson (1929-1944). C'est la *croissance torale*, une croissance qui dérive de la figure géométrique qu'on appelle le tore. La soudure n'est qu'une vue de l'esprit.

On a tenté de légitimer le mot soudure en l'associant à l'épithète « congénitale ». Dire « soudure congénitale des cinq pétales » en une corolle gamopétale explique moins bien le phénomène que l'emploi de l'expression « croissance torale des cinq pétales » et, comme on le voit, le mot soudure continue à y prêter à confusion.

Dans les années qui ont suivi l'enseignement de Candolle, l'idée nouvelle de soudure et le terme gamopétale l'ont emporté. On en trouve la trace dans la sixième édition du Dictionnaire de l'Académie française (1835).

Après la définition de soudure, conservée sous la forme précédemment énoncée, on lit : « On dit par extension, en termes d'Anatomie, de Botanique, etc. que deux parties se soudent, sont soudées, lorsqu'étant d'abord ou ordinairement distinctes, elles se rejoignent ou se trouvent réunies de manière à ne former qu'une seule pièce », définition qui d'ailleurs convient à des anomalies, mais non exactement au développement normal d'une corolle gamopétale.

Sur le plan de la classification végétale, en 1843, l'*Énumération des genres de Plantes cultivées au Muséum d'Histoire Naturelle de Paris*, par Brongniart, adopte le terme de de Candolle. Les Angiospermes, premier groupe des Dicotylédones, se partagent en Gamopétales et Dialypétales. Mais on sait bientôt que Gamopétales, qu'on veut traduire par : à pétales soudés, — est inexact et dès 1864, Alexander Braun remplace dans la division des Dicotylédones, *Gamopetalæ* par *Sympetalæ*, dont le sens est : à pétales unis. Eichler en 1883, et plus récemment Engler-Prantl acceptent eux aussi le terme *Sympetalæ*; alors qu'aujourd'hui une classification phylétique comme celle d'Emberger n'a plus l'utilisation d'un terme semblable à ceux qui précèdent.

Au total, parler de soudure à propos de la corolle gamopétale, est exprimer imparfaitement les faits scientifiques. Le mot soudure évoque

une image inexacte, au contraire du mot adhérence, choisi d'abord par de Candolle. On peut rappeler à ce sujet la phrase de Bernardin de Saint Pierre citée par A. P. de Candolle lui-même, et relative à l'impropriété des termes élémentaires d'une science : « première entorse donnée à la raison humaine. Elle la met dès le premier pas, hors du chemin de la nature ». Malgré les habitudes classiques, il faut éviter de dire que, dans la corolle gamopétale, les pétales sont « soudés ».

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4339.

(2) *Methodus Plantarum nova*, 1682, p. 22.

(3) *Leçons de Botanique comprenant principalement la Morphologie végétale*, Paris, 1840.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne,*
24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Édification et infrastructure de la membrane collenchymateuse. Son remaniement lors de la sclérification.* Note (*) de M. **Jean-Claude Roland**, présentée par M. Roger Gautheret.

Étude des différentes phases de l'édification de la membrane de collenchyme et des modifications qu'elle subit lors de sa métamorphose finale, au cours de laquelle des « assises fibreuses » se subtituent aux « assises collenchymateuses ». Intérêt pour la connaissance de la dynamique de la membrane squelettique. Discussion des résultats.

Dans une Note précédente ([2]) nous avons exposé ce qu'est l'architecture de la membrane dans un collenchyme typique. Nous envisageons ici le cas, plus complexe, où une membrane fibreuse se substitue progressivement à la membrane collenchymateuse caractéristique, établie pendant que dure la croissance de l'organe.

Le pétiole de *Daucus carota* L. ([1]) s'est révélé un matériel favorable pour cette étude. On sait depuis longtemps [([3]), ([4]), ([5])] qu'il présente de cinq à neuf cordons de collenchyme qui sont progressivement remaniés; des

Explication des Planches.

(a. t., « assises transitoires »; C, « assises collenchymateuses »; Ep, épiderme; F, « assises fibreuses »; M. 1., membrane primaire; Pa, parenchyme cortical; P, ponctuations.)

Planche I.

Le collenchyme de *Daucus carota* L. en microscopie optique.

Fig. 1. — Extrémité d'un *collocyte isolé.*

Fig. 2. — Aspects successifs du pétiole dans le temps (coupes transversales) :

a. Dans le bourgeon, près du point végétatif.

b. Au début de la croissance : les cordons de procollocytes sont en place.

c. En fin de croissance.

Fig. 3. — Aspects successifs de l'édification du collenchyme (coupes transversales) :

a. Les cordons sont mis en place, les membranes encore minces (début de croissance).

b. « Membrane collenchymateuse » hypertrophiée (fin de croissance).

c. « Membrane fibreuse » succédant à la précédente (4 semaines de végétation).

Fig. 4. — Détail des modifications membranaires :

a. Pendant la mise en place du cordon.

b. Au début de l'hypertrophie membranaire.

c. Stade de la collenchymatisation maximale.

d. La membrane finale, encore relativement mince, apparaît autour du lumen.

(1, macération dans l'acide chromique, contraste de phase; 2 *a*, 2 *b* et 3 *a*, technique de Regaud; 2 *c*, 3 *b*, 3 *c* et 4 : rouge de ruthénium).

Planche II.

Détail des modifications membranaires en microscopie électronique.

Fig. 1 et 2. — Début et fin de la collenchymatisation.

Fig. 3 et 4. — Début et fin de la sclérification.

(Comparer à la planche I, *fig.* 4).

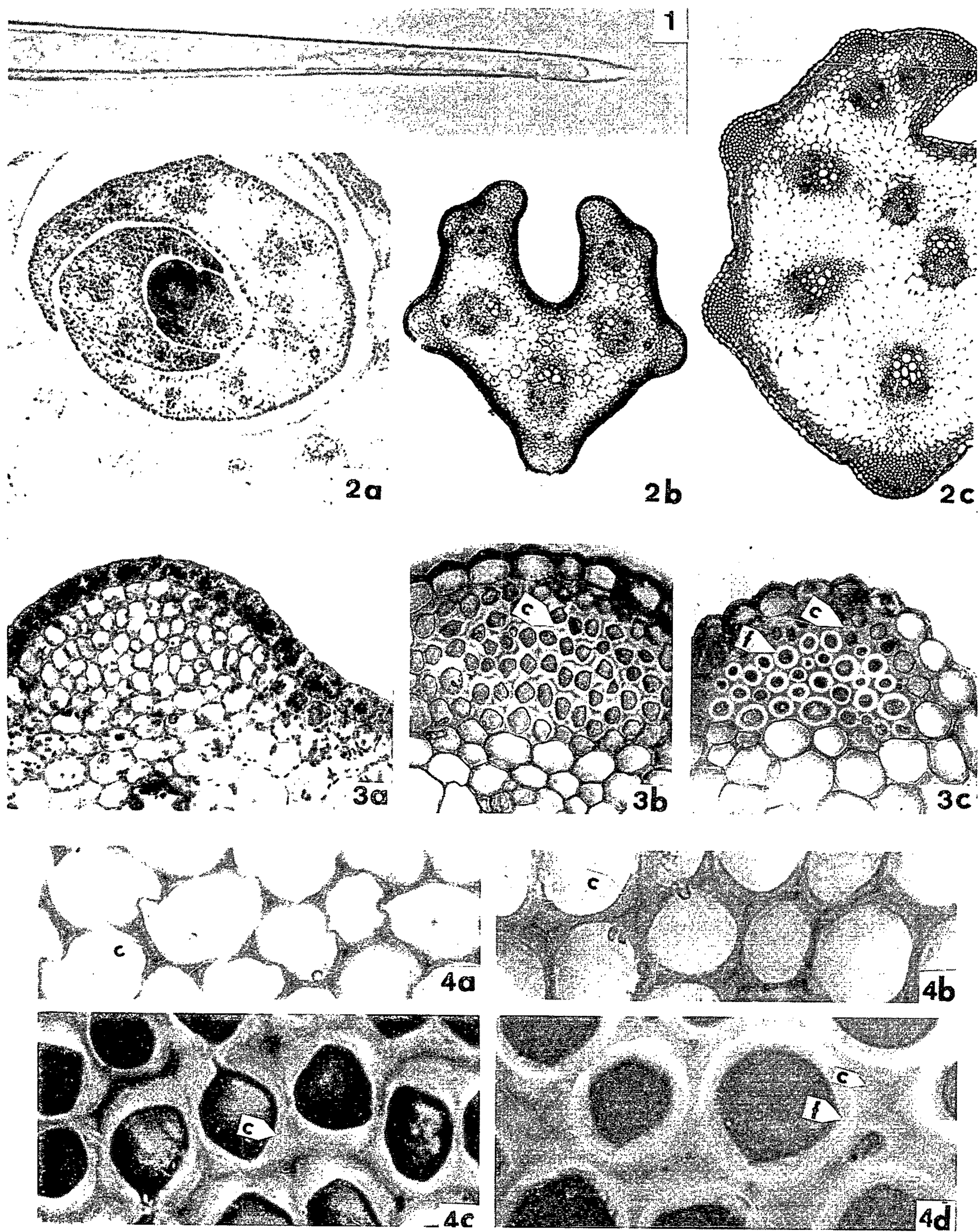
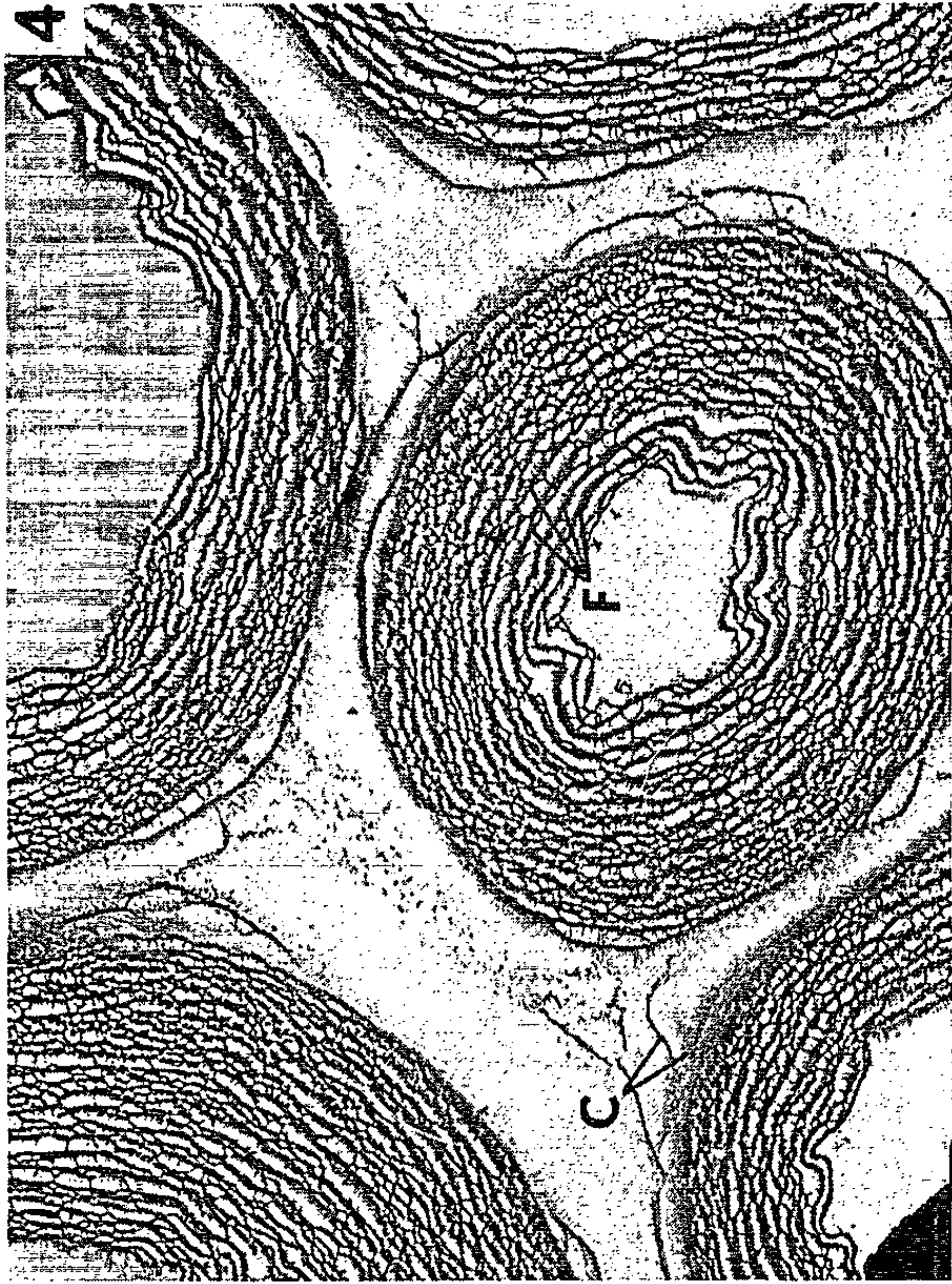

1
2a
2b
2c
c
3a
c
3b
c
f
3c
c
4a
c
4b
c
4c
c
f
4d

Planche II.

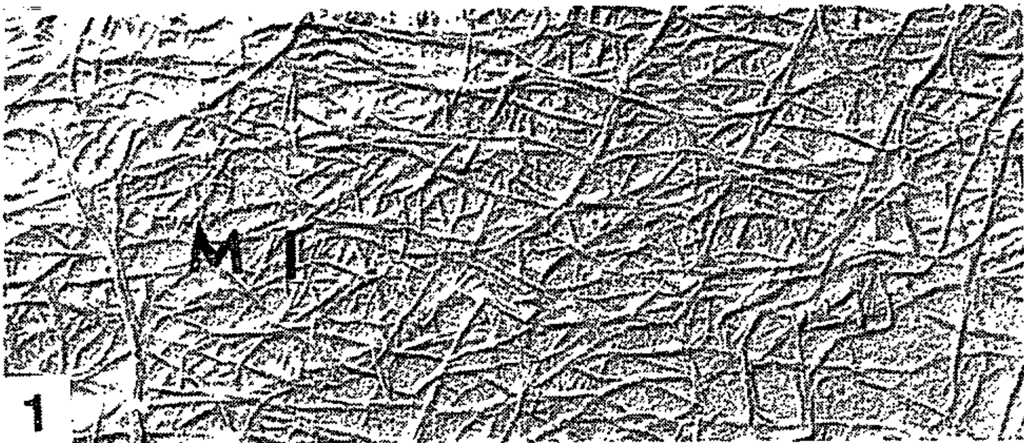


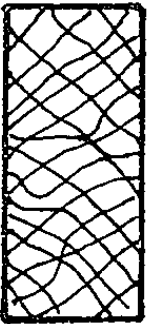


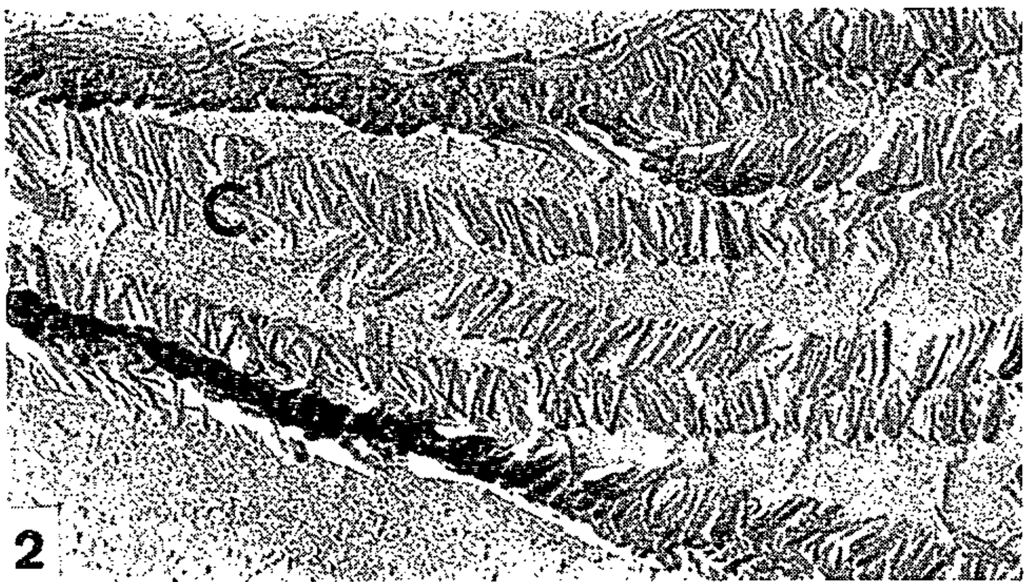




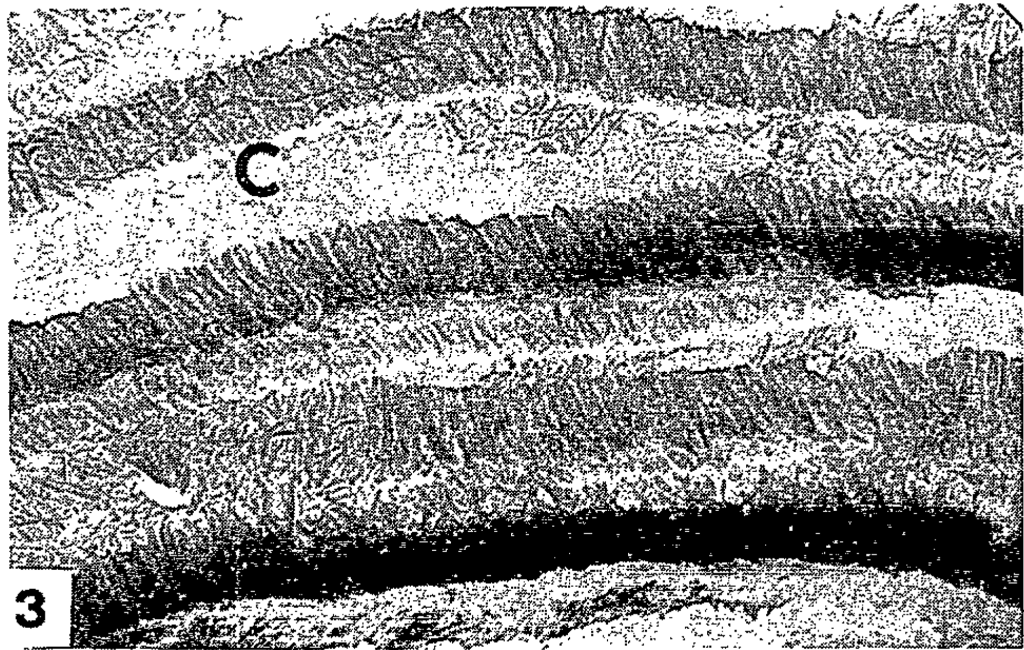

E
C
Pa


M I
1

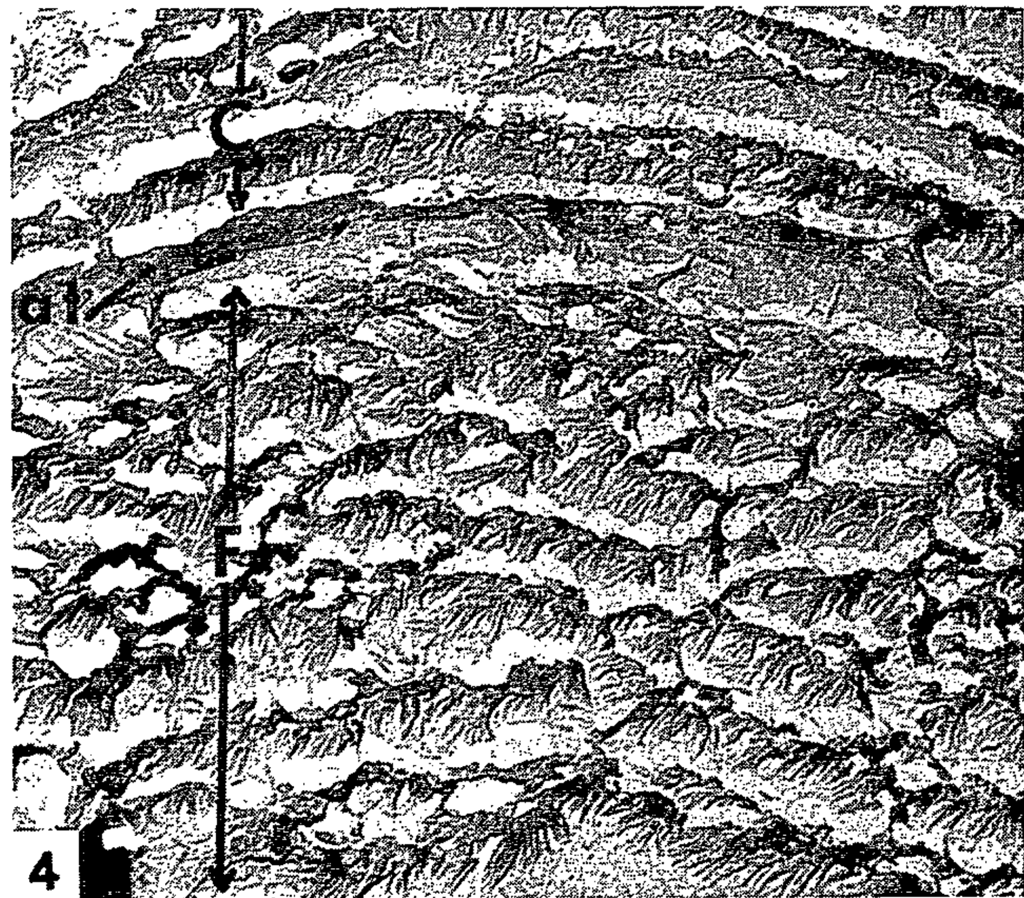



C
2




C
3




C
F
4



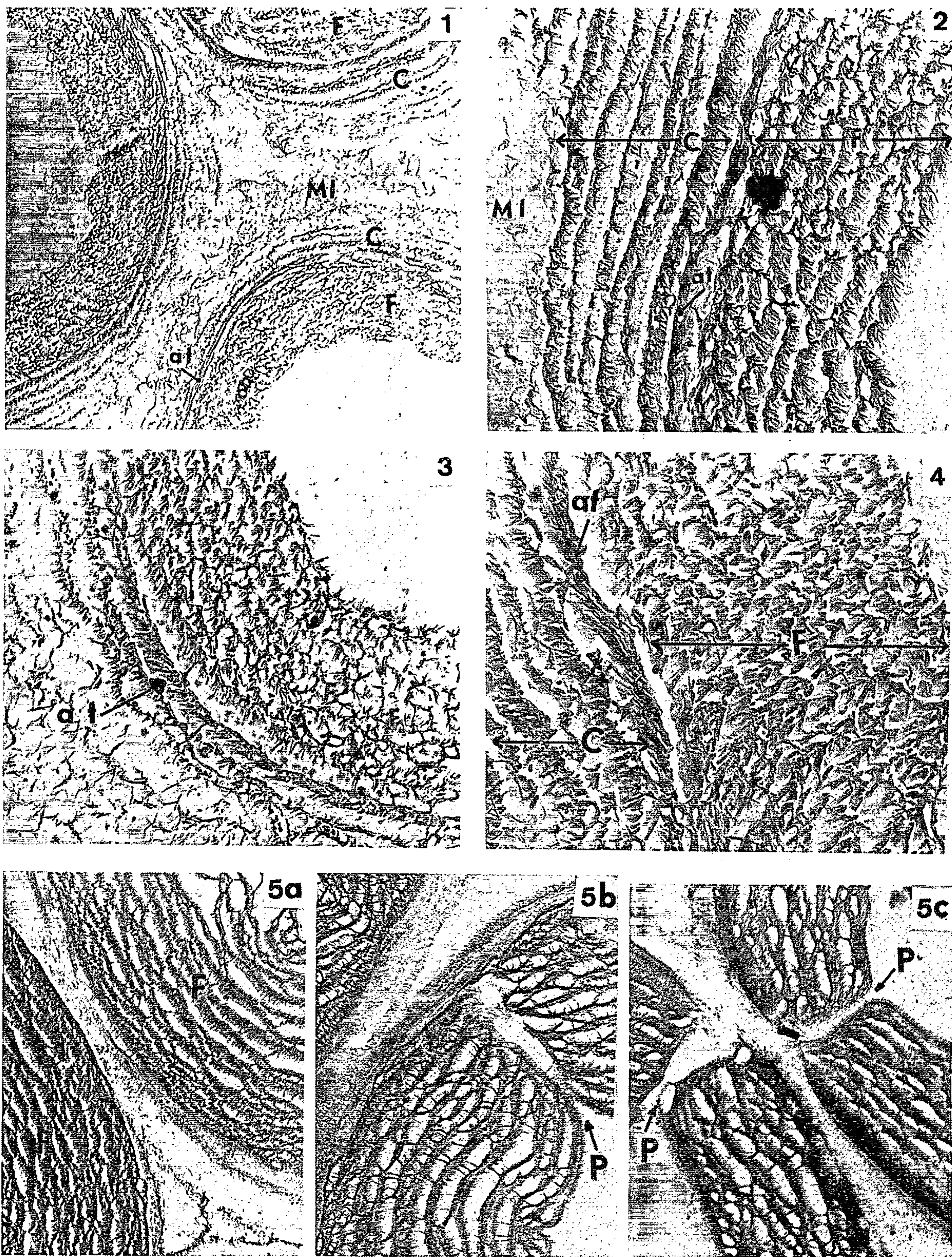

1
F
C
MI
C
F
af
2
C
F
MI
3
a f
4
af
F
C
5a
F
5b
P
5c
P
P

Planche III.

A gauche : Aspect général d'un cordon de collenchyme suivant la technique d'ombrage. Remarquer l'opposition entre les nombreuses strates de cellulose du collenchyme et des cloisons tangentielles de l'épiderme par rapport aux membranes simples du parenchyme sous-jacent.

A droite : Détails dans le dépôt de la cellulose pendant les différentes phases de l'édification membranaire :

Fig. 1. — Membrane primaire jeune, à texture entrecroisée.

Fig. 2. — Couches collenchymateuses jeunes : l'alternance est nette d'une strate à l'autre des fibrilles cellulosiques (strates S_1 de la membrane secondaire).

Fig. 3. — Même chose en fin de croissance : fibrilles toutes sensiblement parallèles d'une couche à l'autre (sauf près de la cavité cellulaire : couche jeune).

Fig. 4. — Pendant la sclérification : les couches sont toutes inclinées dans le même sens (strates S_2 de la membrane secondaire).

Planche IV.

Stade final de l'édification membranaire pour *Daucus*.

Fig. 1. — Différentes régions de la membrane encore peu sclérifiée.

Fig. 2, 3 et 4. — Opposition entre les « assises collenchymateuses » et les « assises fibreuses ».

Fig. 5. — Orientation des fibrilles et ponctuations dans la membrane fibreuse.

coupes du pétiole et de son stéréome, de plus en plus fortement grossies, sont reproduites sur la planche I; elles illustrent et précisent les observations des auteurs afin de faciliter la lecture des photographies électroniques qui suivront. Les figures 2 et 3 montrent la précocité de la mise en place des cordons de procollenchyme et l'hypertrophie qui affecte leurs membranes dès le début de la croissance (de plus en plus âgé de gauche à droite). Les caractères des épaississements collenchymateux typiques sont visibles sur la figure 4 : les substances pectiques sont d'abord localisées dans la région moyenne comme elles le sont dans une membrane squelettique banale; puis, simultanément, des molécules cellulosiques sont sécrétées alors que les substances pectiques diffusent latéralement, de telle sorte que, en fin d'élongation, le rouge de ruthénium fait apparaître les trois zones, désormais classiques, décrites par Duchaigne [(5), (6), (7)]. Plus tard un phénomène nouveau se produit : une lamelle interne nettement individualisée, mince au début, s'épaissit ensuite en directions centripète et centrifuge : d'une part (centripète) elle réduit la cavité cellulaire, d'autre part (centrifuge) elle se substitue à la membrane collenchymateuse précédemment édifiée. En définitive, le cordon de collenchyme se métamorphose en faisceaux fibreux (*fig.* 3*b* et 3*c*).

Le microscope électronique, notamment après ombrage des tissus au chrome, permet de suivre en détail les modifications infrastructurales de ces membranes.

Le dépôt des fibrilles cellulosiques intéresse des cellules encore capables de se diviser : une inégalité d'épaisseur oppose alors les membranes jeunes aux membranes anciennes, et le collenchyme naissant prend un aspect initial appelé angulaire ou tangentiel. Ensuite, les dépôts nouveaux

tapissent toute la cavité cellulaire, régularisant la forme du lumen, qui apparaît plus ou moins circulaire (*pl.* II). L'orientation des fibrilles est soumise à l'importante croissance symplastique. Le processus d'édification est identique, *au début*, à celui décrit par nous dans la tige de sureau, et semble confirmer la généralité des phénomènes pour les premiers stades. La membrane encore très mince renferme des fibrilles entrecroisées, sans direction privilégiée : c'est la *membrane primaire* (*pl.* III, *fig.* 1). Des fibrilles plus récentes lui sont apposées suivant un ensemble de modalités précises :

1. le dépôt a lieu de façon discontinue, d'où l'aspect stratifié nettement observé sur les coupes;
2. l'orientation de chaque fibrille est initialement transverse par rapport à l'axe du cordon;
3. le sens de l'inclinaison change d'une strate à l'autre (disposition alternante) (*pl.* III, *fig.* 2);
4. la croissance de l'organe provoque leur redressement jusqu'à les amener à être longitudinales par rapport à l'axe du cordon (*pl.* III, *fig.* 3).

Ces fibrilles correspondent aux « *assises collenchymateuses* » proprement dites. L'apposition de cellulose, commencée avant la fin des divisions qui engendrent les procollocytes se poursuit pendant toute la croissance du pétiole et même lorsque celle-ci se ralentit, puis cesse; les fibrilles qui apparaissent alors ne peuvent donc plus être affectées par la réorientation due à l'auxèse. Elles constituent des couches qu'on peut qualifier de « *transitoires* », repérables sur les coupes transversales grâce à la densité et l'inclinaison des éléments composants (*pl.* III, *fig.* 4 et *pl.* IV).

Enfin apparaissent les « *assises fibreuses* ». L'étude de leur établissement permet les observations suivantes :

1. le dépôt a lieu de façon discontinue, bien que la stratification soit moins nette que dans le cas précédent;
2. l'orientation des fibrilles est d'emblée presque parallèle à l'axe du cordon (elles font un angle de moins de 10° avec l'axe de la cellule et de 90° environ avec les derniers éléments transitoires);
3. le sens de l'inclinaison est le même dans toute l'épaisseur de la membrane fibreuse;
4. aucune croissance ne semble affecter cette disposition (la croissance symplastique est terminée, aucune croissance intrusive n'a été décelée).

Plusieurs photographies (*pl.* I, *fig.* 4*d*; *pl.* II, *fig.* 3; *pl.* IV, *fig.* 1-3) montrent les différentes assises simultanément présentes avec une importance à peu près comparable. Puis le nombre relatif des assises collenchymateuses décroît rapidement (*pl.* II, *fig.* 4; *pl.* IV, *fig.* 2-4). Les fibrilles de cellulose qui les constituaient, se confondent, sur les coupes, avec celles de la membrane primaire, elles-mêmes étirées et disloquées comme nous en avions vu l'amorce [2]; de moins en moins nettes, elles finissent par

être pratiquement indiscernables dans la région moyenne des fibres (*pl.* IV, *fig.* 5).

Le caractère fortement original de la membrane collenchymateuse qui réside dans la possibilité de pouvoir continuer à s'épaissir tant que dure la croissance de l'organe, a depuis longtemps posé le problème de sa nature. Les travaux des premiers auteurs et surtout les investigations indirectes (rayons X, lumière polarisée) ont conduit à la *conception d'une membrane primaire hypertrophiée*, due à Majumdar et Preston et pratiquement admise [(6), (7), (8)]. Mais nos connaissances sur la membrane en général et sur sa structure fine ont été entièrement renouvelées depuis une douzaine d'années [(10) à (13)]. Roelofsen (10) a signalé, p. 249, que « le collenchyme restait la dernière catégorie de cellules pour laquelle la nature de la membrane déposée pendant la croissance était inconnue ». Les photos électroniques obtenues dans *Sambucus nigra* L., complétées et précisées par celles de *Daucus carota* L., montrent comment se concilient *l'auxèse* et le dépôt de matériel *microfibrillaire cristallin*, dans la membrane. Même dans le cas le plus complexe, ici celui de *Daucus*, *il semble possible, dès à présent, d'affirmer que, sur la membrane primaire dont la structure et l'évolution sont banales, apparaissent, suivant des mécanismes distincts, deux régions de la membrane secondaire : la première, collenchymateuse, assimilable aux strates* S_1 *et la seconde, fibreuse, correspondant aux strates* S_2. Tous les collenchymes comportent les couches S_1; seuls ceux qui évoluent vers le type fibreux, forment les couches S_2 sans toutefois, semble-t-il, pousser plus loin leur différenciation.

La croissance centrifuge de la membrane fibreuse qui met en évidence une potentialité de *remaniement membranaire* considérable, illustre, d'une façon particulièrement sensible, une *dynamique de la membrane squelettique* à laquelle les cytologistes n'ont peut-être pas encore réservé toute l'attention qu'elle appelle.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) Le degré de la sclérification est variable; il s'agit ici de la variété « rouge-demi-longue-nantaise ».

(2) J.-C. Roland, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4331.
(3) G. Funk, *Beihefte zum Bot. Centralblatt*, 29, 1912, p. 219.
(4) P. Nobecourt et M.-T. Papier, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1672.
(5) A. Duchaigne, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 839.
(6) A. Duchaigne, *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11, 1955, p. 455.
(7) J.-C. Roland, *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 108, 1961, p. 393.
(8) G. P. Majumdar et R. D. Preston, *Roy. Soc. London Proc.*, 130, 1941, p. 201.
(9) K. Esau, *Anatomy of Seeds Plants*, J. Wiley and Sons, New York, 1961.
(10) P. A. Roelofsen, *The Plant Cell Wall*, Gebruder Borntraeger, Berlin, 1959.
(11) A. Frey-Wyssling, *Die Pflanzliche Zellwand*, Springer-Verlag, Berlin, 1959.
(12) K. Mühlethaler, *Plant Cell Walls*, in *The Cell* de J. Brachet et A. Mirsky, Academic Press, New York, 1959.
(13) K. Mühlethaler, *Das Papier*, 10, 1963, p. 546.

(*Allgemeine Botanik, E. T. H., Zurich*
et *Laboratoire de Botanique S. P. C. N.*,
Faculté des Sciences, 12, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

ZOOLOGIE. — Parastygarctus higginsi *n. g., n. sp. Tardigrade marin interstitiel de Madagascar.* Note (*) de Mme **Jeanne Renaud-Debyser**, transmise par M. Albert Vandel.

Stygarctidé dont la tête est formée d'une plaque dorsale aplatie et découpée en quatre grandes expansions portant les appendices céphaliques, et d'un cône buccal portant les cirres médians internes. Cirre médian impair présent. Cirres céphaliques articulés avec hampe épaissie. Plaques I, II et III de la « cuirasse » formant latéralement deux épines d'inégale longueur. Plaque IV plus étroite sur laquelle se trouvent deux mamelons latéraux portant un long filament avec dispositif de flexion. Pièces buccales et pattes du type *Stygarctus*. « Cuirasse » entièrement ponctuée.

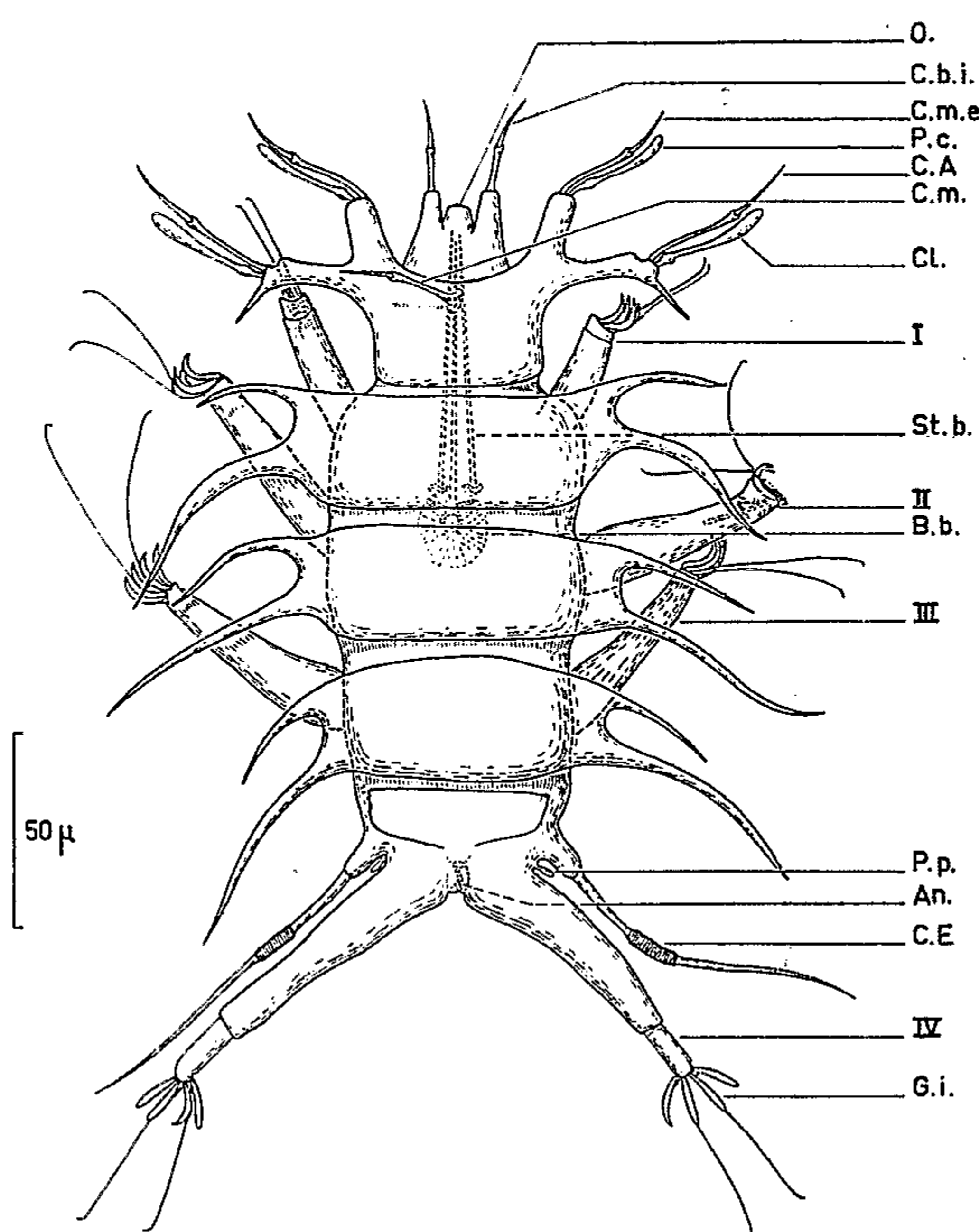
Tête. — Ce stygarctidé de 250 μ de long se caractérise par une tête divisée en deux parties distinctes : une plaque dorsale étirée en quatre rameaux et une partie antéro-ventrale formée par le cône buccal flanqué de deux expansions portant des cirres buccaux (médians internes) de 25 μ. Sur l'expansion latérale de la plaque dorsale on trouve : outre une forte épine (13 μ), la clava et le cirre A. La clava possède un renflement postérieur et mesure 30 μ; le cirre A (45 μ), ainsi que tous les autres cirres céphaliques, est articulé aux 2/3 de sa longueur : la hampe plus épaisse que l'article forme une articulation homogomphe. Les deux expansions frontales de la plaque dorsale portent des papilles céphaliques (30 μ) dressées vers l'avant, et les cirres médians externes (35 μ); les papilles sont morphologiquement identiques à la clava. Dans la partie antéro-médiane de la plaque céphalique dorsale se trouve le cirre impair (28 μ). Le cône buccal est puissant, il peut protruder jusqu'à mi-hauteur des cirres buccaux. Les stylets buccaux sont très longs et très fins (70 μ). Le bulbe buccal (15 μ) est situé très en arrière de la tête, à la jonction des plaques I et II. Mise à part la longueur des stylets le système buccal est tout à fait semblable à celui de *Stygarctus bradypus* Schulz.

Tronc et partie caudale. — Dorsalement la « cuirasse » se compose de trois plaques principales dans la région du tronc, et d'une plaque caudale plus réduite. Les plaques sont séparées par des bandes intermédiaires. Les plaques I, II et III possèdent de chaque côté deux prolongements épineux d'inégale longueur; les plus longs, postérieurs, peuvent atteindre 50 à 65 μ. Il n'y a pas de formations en lames comme chez *Stygarctus*. La plaque IV, caudale, porte latéralement des expansions sur lesquelles sont fixés de longs filaments (90 à 100 μ) dont la position rappelle le cirre E des Echinisciens. Ces filaments, de structure tout à fait particulière, possèdent au premier tiers de leur longueur un manchon cannelé de 10 à 12 μ, qui assure leur totale flexibilité.

Également sur la plaque IV, au-dessus de l'insertion de la dernière patte se trouve une grosse papille (7 à 9 μ). Enfin en position postérieure, se situe

l'anus entouré d'un repli de la cuticule. Le gonopore se compose de six pièces en rosette, il est ventral et antérieur à l'anus.

Pattes. — A chaque plaque de la « cuirasse » correspond une paire de pattes insérées ventralement. Elles sont rétractiles sur les deux tiers de leur longueur et ne possèdent pas de doigts. Les griffes sont insérées directement sur le mamelon pédieux et rattachées à lui par une très fine membrane basale. Cette membrane permet aux griffes de se replier sur le pied lors de la rétraction de la patte dans sa gaîne. Les griffes effectuent



Parastygarctus higginsi n. g., n. sp., Habitus. — An., anus; B. b., bulbe buccal; C. A., cirre A; C. b. i., cirre buccal interne; C. E., cirre E; C. m. e., cirre médian externe; C. m., cirre médian impair; Cl., clava; G. i., griffe interne avec appendice; O., orifice et cône buccal; P. c., papille céphalique; P. p., papille de la patte IV; St. b., stylets buccaux; I, II, III et IV, pattes, correspondant à une plaque de la « cuirasse ».

donc ce retrait en position transversale. Les deux griffes internes portent un fin appendice (20 à 25 µ) recourbé à son extrémité et inséré sur un épaississement dorso-médian de la griffe.

Cuticule. — La cuticule est transparente, incolore et ponctuée dorsalement et ventralement de points identiques.

Discussion des affinités. — La famille des Stygarctidés, Schulz 1951 [1] ne possède qu'un seul genre et une seule espèce. *Parastygarctus higginsi* peut lui être facilement rattaché par la présence de plaques formant une

apparence de cuirasse et de pattes rétractiles avec quatre griffes directement insérées sur le mamelon pédieux. Mais *Parastygarctus* diffère de *Stygarctus* par des caractères nouveaux très importants : arrangements des appendices céphaliques, cirres articulés, appendice E flexueux, griffes possédant une membrane basale permettant un repli sur le pied, piquants latéraux des plaques de la « cuirasse » et absence de piquants caudaux, enfin papille céphalique très originale.

Les cirres médians externes de *Parastygarctus* sont, ainsi que la papille céphalique, nettement dorsaux, alors que chez *Stygarctus* ils sont ventraux et contigus à la papille céphalique qui est recourbée et subventrale.

La papille céphalique de *Parastygarctus higginsi* doit probablement avoir un rôle sensoriel important dans la vie interstitielle de cette espèce. Alors que les cirres médians internes sont dorsaux chez *Stygarctus*, ils sont insérés sur des expansions frontales du cône buccal chez *Parastygarctus*. D'autre part, la forme de la plaque céphalique dorsale pourrait rapprocher notre nouveau genre d'*Oreella mollis* Murray 1910, mais chez *Oreella* la position des cirres médians est complètement différente.

Un autre caractère nouveau chez *Parastygarctus* est la présence de cirres articulés : articulation homogomphe bien visible sur les cirres céphaliques et manchon articulé permettant la flexion totale du cirre E.

Un caractère évolutif important est la présence d'une membrane basale rattachant la griffe au pied, celle-ci rapproche *Parastygarctus* des genres *Echiniscoïdes* et *Parechiniscus*. Donc, si la famille des *Stygarctidés* est bien le rameau terminal du sous-ordre des *Arthrotardigrada*, les caractères observés chez *Parastygarctus* (pseudo-cuirasse ponctuée, plaque céphalique individualisée et membrane des griffes) la rapproche du sous-ordre des *Echiniscoïdea*. L'existence du genre *Parastygarctus* confère à la famille des Stygarctidés une position intermédiaire tout à fait remarquable entre le sous-ordre des *Arthrotardigrada* et celui des *Echiniscoïdea*.

L'espèce est dédiée au Docteur R. P. Higgins qui en a récolté une vingtaine de représentants dans le sable grossier et coquillier de la plage de Nosy-Komba, Madagascar.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) SCHULZ, *Kieler Meeresforch.*, 8, n° 1, 1951, p. 86-97.

(*Laboratoire d'Anatomie et d'Histologie comparées de la Faculté des Sciences de Paris, 9, quai Saint-Bernard, Paris, 5e.*)

ENTOMOLOGIE. — *Les structures céphaliques des larves d'Hyménoptères Térébrants. Organisation générale et caractères adaptatifs liés à la vie parasitaire.* Note (*) de M. **Philippe Cals**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'utilisation d'une technique appropriée a permis la mise en évidence de structures céphaliques nouvelles chez les larves de Térébrants. La présence d'une pompe alimentaire aspirante liée à la disposition particulière des mandibules permet de comprendre l'adaptation à un mode de vie parasitaire. La nature pharyngienne de cette pompe constitue un caractère original.

Parmi les Holométaboles, le groupe des Térébrants est certainement celui où nos connaissances sur la morphologie céphalique larvaire sont les plus fragmentaires. Les structures céphaliques sont cependant intéressantes à connaître chez ces parasites protéliens; elles sont aussi utilisables en systématique ([1]). L'emploi du noir chlorazol B comme colorant cuticulaire m'a permis d'entreprendre une étude morphologique et de mettre au point une terminologie d'après les travaux récents [([1]) à ([5])]. Pour Short ([5]) les larves d'Apocrites sont prognathes; ceci contraste avec la condition hypognathe de nombreux imagos. On aurait donc des remaniements morphologiques intéressants à étudier, les cas connus étant rares et importants à interpréter en fonction des changements éthologiques survenant avec la mue nymphale. Il est facile de réunir des exemples correspondant à de grandes variations dans la disposition des pièces buccales et de montrer que la conclusion de Short est erronée. Cette erreur admet une explication. L'auteur a dû constater que les mandibules étaient toujours horizontales comme chez les insectes typiquement prognathes. Ce que Short n'a pas réalisé, c'est qu'une larve d'Hyménoptère, même hypognathe, a des mandibules horizontales. Nous verrons plus loin pourquoi. Le fait d'admettre qu'un insecte hypognathe peut avoir des mandibules horizontales change notre façon d'envisager les variations structurales liées aux phénomènes de prognathisme et d'hypognathisme. Ces variations sont depuis plus d'un siècle considérées comme des changements dans la direction des pièces buccales. Snodgrass ([6]) montre que les faits sont plus complexes, sans proposer de nouvelle théorie. Je propose, parce qu'elle est simple et qu'elle concorde avec les faits, la conception suivante.

Les variations liées aux conformations prognathes, hypognathes ou opisthognathes correspondent à des modifications dans les relations entre la capsule céphalique et les pièces buccales. Ces modifications peuvent se produire durant l'embryogenèse, le développement post-embryonnaire ou la mue nymphale. A cette conception correspondent des définitions qui font intervenir des variations d'éléments capsulaires (pleurostome-tentorium) et d'éléments appendiculaires (position buccale, orientation

des appendices). Les critères de Pesson ([3]) sont précieux car le trajet stomodeal dépend des rapports entre la capsule céphalique et la position des pièces buccales. Ce trajet est rectiligne pour une tête prognathe, infléchi vers le bas pour une tête hypognathe. Les invaginations tentoriales sont antérieures et postérieures ou dorsales et ventrales. Le cas de larve primaire de *Diachasma crawfordi* ([2]) ne correspond à aucun des cas précédents : la bouche est dorsale, le tube digestif recourbé vers le haut. Le terme d'épignathe convient pour qualifier ce type de tête.

Les larves peuvent être indifféremment prognathes, hypognathes ou épignathes; ces variations ne doivent donc pas jouer dans la prise de

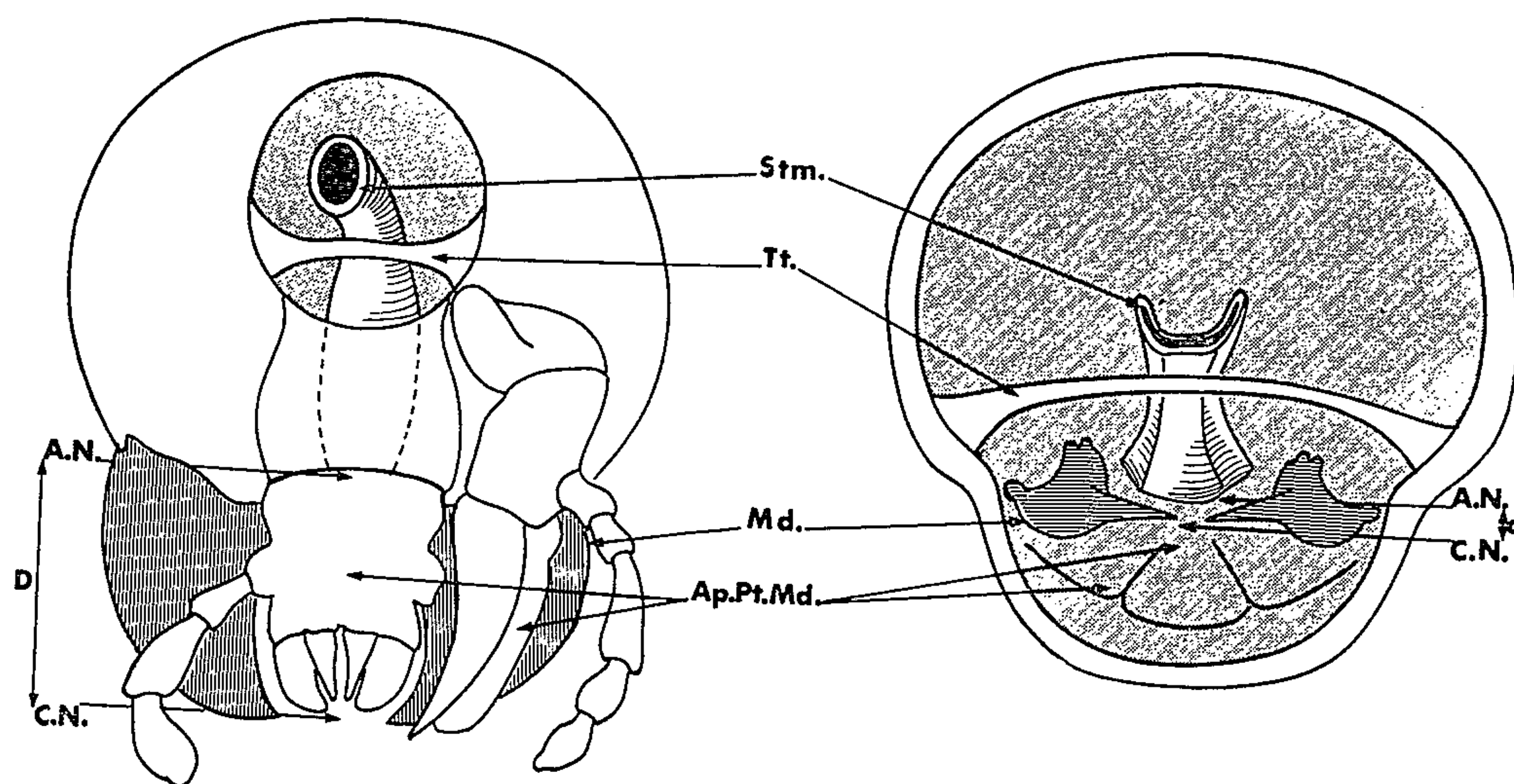


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Vue postérieure de la tête d'un insecte libre.

Fig. 2. — Vue postérieure de la tête d'une larve d'Hyménoptère parasite.
Ap. Ptmd, appendices postmandibulaires; D (d), distance entre le lieu de contact avec la nourriture (C. N.) et le niveau d'absorption de celle-ci (A. N.); Stm, stomodeum; Tg, tentorium.

nourriture alors qu'on considère la plupart des prédateurs comme prognathes, la plupart des phytophages broyeurs comme hypognathes.

Pour apprécier les variations liées à la vie parasitaire j'ai comparé un insecte libre (*fig.* 1) à une larve d'Hyménoptère parasite (*fig.* 2).

Le faible développement des appendices postmandibulaires, l'horizontalité des mandibules ont pour effet de réduire la distance entre le niveau de prise de contact avec les aliments et le niveau buccal d'absorption. Cette disposition permettant une prise alimentaire directe est rendue encore plus efficace par la structure du stomodeum. Au lieu d'être cylindrique (*fig.* 1), le stomodeum a une forme d'auge (*fig.* 2) caractéristique des pompes alimentaires très connues chez les insectes à alimentation liquide. La présence d'une pompe alimentaire semble générale chez les Térébrants, je l'ai observée chez des Chalcidiens, des Ichneumonides et un Serphoïde,

elle avait été soupçonnée chez les Cynipides par Roth (4), chez les Braconides par Thorpe (7).

Le plafond de la pompe est mû par une puissante musculature qui peut s'insérer sur de nombreux tendons, ce qui suggère une analogie structurale et fonctionnelle avec les Hémiptères [(3), (6)]. Si les structures sont similaires, elles ne sont pas homologues. Chez les Hémiptères les muscles ont une origine clypeale, la pompe est cibariale. Chez les larves d'Hyménoptères Térébrants le clypeus est très réduit, l'origine des muscles est frontale (5), la pompe alimentaire est donc pharyngienne et non cibariale.

Les muscles dilatateurs de la pompe alimentaire, très développés, permettant une aspiration importante et rapide, les mandibules, très réduites, n'autorisant que l'absorption des éléments fluides, l'horizontalité des mandibules et la régression des appendices post-mandibulaires assurant une prise directe de nourriture amènent à conclure que les larves de Térébrants parasites sont adaptées pour ingérer directement une nourriture fluide.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) Z. Gerig, *Ang. Ent.*, 46, 1960, p. 121-177.
(2) D. Keilin et C. Picado, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 47, 1913, p. 203-214.
(3) P. Pesson, *Monographie du C. N. R. A.*, 1944, p. 266.
(4) P. Roth, *Verh Natur. Ges. Basel*, 60, 1949, p. 104-178.
(5) J. R. T. Short, *Tr. R. Ent. Soc. London*, 103, 1952, p. 27-84.
(6) R. E. Snodgrass, *Principles of Insect Morphology*, New-York, 1935.
(7) W. H. Thorpe, *Bull. Ent. Res. London*, 21, 1930, p. 387-412.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

ANATOMIE. — *Visualisation de la circulation lymphatique d'un tissu au moyen de substances fluorescentes biologiques. Étude expérimentale chez le Lapin et chez le Chien.* Note (*) de MM. **André Gouazé**, **Jean Castaing** et **Jean-Henri Soutoul** [1], présentée par M. Gaston Cordier.

La substance fluorescente biologique n° 3 dérivé diamino-stilbène triazinique, injecté à des doses infimes en solution à 1 %, par voie sous-cutanée au niveau d'une commissure interdigitale d'une patte du Lapin ou du Chien, visualise en quelques minutes la circulation lymphatique (vaisseaux et ganglions) de la patte jusqu'aux drainages terminaux.

Injecté dans la paroi d'un organe creux ou dans un organe plein, elle visualise de la même manière la circulation lymphatique de l'organe.

Cette substance fluorescente biologique est dépourvue de toxicité et son élimination par voie urinaire est rapide.

Les substances fluorescentes biologiques (F. B.) administrées par voie veineuse permettent d'étudier la valeur de la vascularisation fonctionnelle d'un tissu, en somme ses chances de survie [(2), (3)]. Administrées par voie artérielle, dans des conditions physiologiques, elles permettent d'étudier les territoires artériels fonctionnels des artères (4).

Nous allons voir que la voie intra-tissulaire permet la mise en évidence de la circulation lymphatique d'un tissu.

Injection intra-tissulaire de F. B. n° 3 : dérivé di-amino stilbène triazinique. — Dans notre arsenal de 170 composés organiques fluorescents, le F. B. n° 3 nous a paru le plus apte à la visualisation de la circulation lymphatique. Il s'agit d'un dérivé diamino-stilbène triazinique, dépourvu de toute toxicité locale ou générale.

Chez l'animal anesthésié, l'imprégnation tissulaire est réalisée par injection directe dans le tissu d'une dose faible de F. B. (0,2 à 0,5 ml de F. B. n° 3 en solution à 1 ou 5 %).

L'apparition des premiers canaux lymphatiques est réelle en 3 mn, donc très rapide.

Expérimentation sur divers territoires.

1° *Injection sous-cutanée à une commissure interdigitale de la patte postérieure* du Lapin ou du Chien (0,5 ml de F. B. n° 3 en solution à 5 %) : elle visualise en quelques minutes les lymphatiques satellites des gros vaisseaux, du creux poplité, de la région inguino-crurale (*fig.* 1); puis les lymphatiques du détroit supérieur et enfin les sacs lymphatiques lombo-aortiques.

2° *Injection sous-cutanée à la patte antérieure :* elle visualise la chaîne lymphatique principale satellite des gros troncs vasculaires avec les ganglions axillaires et leurs efférents jusqu'au confluent jugulo-sous-



Fig. 1.



Fig. 2.

clavier (*fig.* 2) et la chaîne accessoire postérieure se drainant dans un ganglion rétro-scapulaire, puis dans les ganglions axillaires.

3° *Injection intra-linguale* (sous muqueuse ou intra-musculaire) : elle visualise les lymphatiques et les ganglions de l'organe avec toute la

chaîne jugulaire du cou au bout de 5 mn (0,5 ml de F. B. n° 3 à 1 % chez le Lapin).

4° *Injection intra-pariétale au niveau du tube digestif :* elle visualise rapidement les ganglions de drainage péri-gastriques, mésentériques, mésocoliques, etc. suivant le point d'injection, et enfin les confluents lombo-aortiques.

5° *Injection intra-pariétale au niveau de l'utérus du Chien :* l'injection au niveau du myomètre, de 0,5 ml de F. B. n° 3 à 5 %, visualise de la même manière en 3 mn les lymphatiques de l'organe, et en 10 mn ses relais ganglionnaires et leurs collecteurs lombo-aortiques (*fig.* 3).



Fig. 3.

6° *Injections diverses :* nous avons pu par la même méthode visualiser les lymphatiques de divers organes : cœur, mamelles, ovaires, testicules, etc.

Conclusions. — *L'injection intra-tissulaire de* F. B. n° 3, dérivé diamino-stilbène triazinique dépourvu de toxicité locale ou générale, *permet de visualiser les voies de drainage* lymphatique de tous tissus et organes (tissu sous-cutané, muscles lisses et striés, organes creux ou pleins, etc.)

Nous étudions actuellement la physiologie générale de la circulation lymphatique, la vitesse de circulation de la lymphe, les arrêts valvulaires, les reflux, les relais ganglionnaires, les anastomoses des canaux et les effets des ligatures des troncs ou des vaisseaux voisins.

Cette méthode simple permettra chez l'Homme les repérages per-opératoires des lymphatiques d'un organe (curages ganglionnaires). Elle est d'autant plus intéressante, semble-t-il, qu'elle utilise le drainage physiologique et non pas l'injection intra-vasculaire sous pression, et aussi que le F. B. s'élimine physiologiquement sans bloquer la circulation lymphatique comme les produits de contraste iodés, dans la lymphographie.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) Travail du Laboratoire d'Anatomie et du Centre d'Étude des Fluorescents biologiques de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Tours.

(2) J. Castaing et A. Gouazé, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 137.

(3) A. Gouazé et J. Castaing, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4230.

(4) J. Castaing et A. Gouazé, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4863.

(Laboratoire d'Anatomie de la Faculté de Médecine, boulevard Tonnellé, Tours, Indre-et-Loire.)

CYTOLOGIE. — *Étude au microscope électronique de l'épithélium tégumentaire chez* Peripatus acacioi, *Marcus et Marcus*. Note (*) de M. **Roger Lavallard** ([1]), présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La cuticule de *Peripatus acacioi* présente cinq zones superposées, de densité et d'épaisseur différentes, sans structures équivalentes aux lamelles, fibres et canalicules poreux des Arthropodes. Les membranes des surfaces latérales des cellules épithéliales forment un système complexe de replis, riche en corpuscules denses, en relation avec la présence du matériel qui s'incorpore à la cuticule en voie d'élaboration.

Les plus récentes informations sur la structure du tégument des Onychophores se limitent à trois micrographies originales parues dans la monographie de A. G. Richards ([2]). Nous publions dans cette Note, pour l'espèce *Peripatus acacioi*, Marcus et Marcus, 1955 ([3]), fréquente dans la région de Ouro Preto, État de Minas Gerais, Brésil, les premières observations de microscopie électronique sur l'épithélium tégumentaire.

L'épithélium tégumentaire comporte un seul type de hautes cellules séparées par une fine membrane basale d'une zone dermique épaisse et dense faite de grosses fibres de collagène (*fig.* 1 et 4). Chaque cellule, sur sa face externe, différencie une proéminence conique dont le relief est lui-même accidenté par de petites saillies plus ou moins pointues de la cuticule, d'une longueur variable pouvant atteindre le micron (*fig.* 1 et 2). L'épithélium est immédiatement surmonté d'une cuticule dont l'osmiophilie est telle que ses différentes zones sont peu distinctes sur le matériel fixé à l'acide osmique (*fig.* 3); elles apparaissent avec plus de contraste sur les coupes de tégument traité par le permanganate (*fig.* 2). D'épaisseur irrégulière variant de 0,2 à 2 μ, car aux saillies cuticulaires microscopiques ne correspondent pas nécessairement des prolongements de la cellule épithéliale sous-jacente, la cuticule forme une enveloppe d'une épaisseur moyenne égale au micron. Les électromicrographies présentées ici, provenant d'animaux fixés peu de temps avant la mue, montrent deux cuticules superposées, l'une interne, fine, nouvelle, en formation pendant le cycle de mue en cours, emboîtée dans l'autre, externe, plus épaisse, ancienne, élaborée pendant le cycle de mue précédent et qui tombera à l'exuviation.

Cinq zones de densité et d'épaisseur différentes se distinguent dans la cuticule complète. La zone 1, superficielle, ne forme qu'une très fine couche de 120 Å d'épaisseur environ et de forte densité. D'une épaisseur minimale de l'ordre de 50 Å, la zone 2, probablement espace interstitiel, dépourvue de densité, peut se développer quelquefois considérablement quand la zone 1 se décolle du reste de la cuticule. La zone 3 est représentée par la couche cuticulaire la plus dense; elle forme une ligne obscure

d'environ 400 Å à son minimum d'épaisseur, mais qui peut gagner beaucoup sur la zone inférieure 4, notamment au niveau des dépressions situées entre deux cellules épithéliales voisines. La zone 4 constitue la majeure partie de l'épaisseur de la cuticule; d'une densité assez faible, elle montre cependant un gradient de densité vers la périphérie, à proximité de la zone 3. La zone 5, la plus interne, forme une ligne dense d'épaisseur assez constante de 250 Å. Ces différentes couches se forment successivement, dans l'ordre, à partir de la zone 1 la plus externe. La zone 4 étant beaucoup plus développée que les autres couches, son épaississement se produit durant la plus grande partie de la quinzaine de jours nécessaire en moyenne à la construction d'une cuticule complète.

Les deux cuticules montrent une texture finement et régulièrement granuleuse, où n'apparaissent pas de structures rappelant les lamelles, les fibres, fibrilles et filaments, ni les canalicules poreux de la cuticule des Arthropodes, de même qu'il est impossible d'y distinquer morphologiquement les régions pré- et post-exuviales de la cuticule. Un certain nombre de ces caractères, comme la faible épaisseur, l'absence de lamelles, de structures fibreuses, de canalicules poreux et surtout une certaine analogie de l'aspect des couches superposées avec celles décrites par Locke ([4]) dans l'épicuticule des Insectes pourrait permettre de penser que la cuticule des Onychophores est seulement constituée par une épicuticule. Ce point de vue a déjà été adopté, principalement en raison de l'absence de chitine, chez les Tardigrades et chez certains Arthropodes ([2]). Cependant divers arguments entrent en contradiction avec cette interprétation.

Explication des Planches.

Légendes : C, cuticule; C_1, cuticule ancienne; C_2, nouvelle cuticule en formation; cd, corpuscules denses; dc, desmosome cloisonné; ei, espace intercuticulaire; F, fibres de collagène; G, appareil de Golgi; I, système des invaginations des surfaces cellulaires latérales; M, mitochondries; mb, membrane basale; mp, membrane plasmique; N, noyau; P, grain de pigment; re, réticulum endoplasmique; S, matériel épithélial en voie d'incorporation à la cuticule; T, tonofilaments; V, grande vésicule à grain de pigment; v, petite vacuole à contenu dense.

La longueur du trait dans l'angle inférieur gauche de chaque figure indique l'équivalence du micron. Toutes les micrographies, hormis la figure 2, proviennent d'animaux fixés par l'acide osmique tamponné, inclus dans l'Epikote et contrastés par l'acétate d'uranyle et le citrate de plomb.

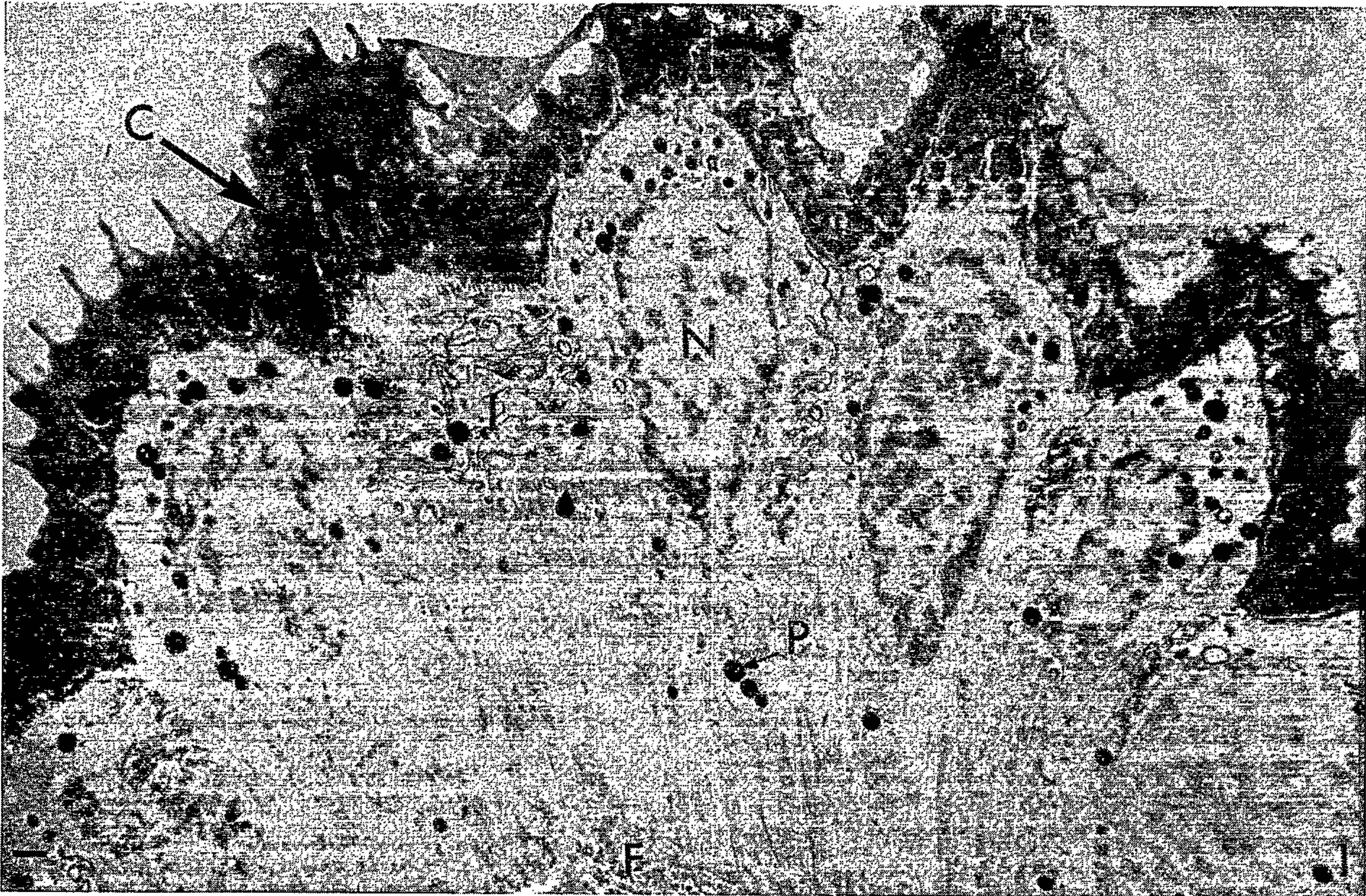
Planche I.

Fig. 1. — Vue d'ensemble, à faible grandissement, des cellules de l'épithélium tégumentaire d'un Péripate fixé environ 3 jours avant l'exuviation. (G = 4 000.)

Fig. 2. — Coupe des cuticules fixées au permanganate de potassium environ une journée avant la mue. (G = 25 000.)

Planche II.

Fig. 3. — Même coupe que dans la figure 1, photographiée à plus fort grandissement dans la zone des invaginations complexes des surfaces cellulaires contiguës, montrant l'incorporation de matériel épithélial à la cuticule en formation. (G = 14 500.)


C
N
P
F
1

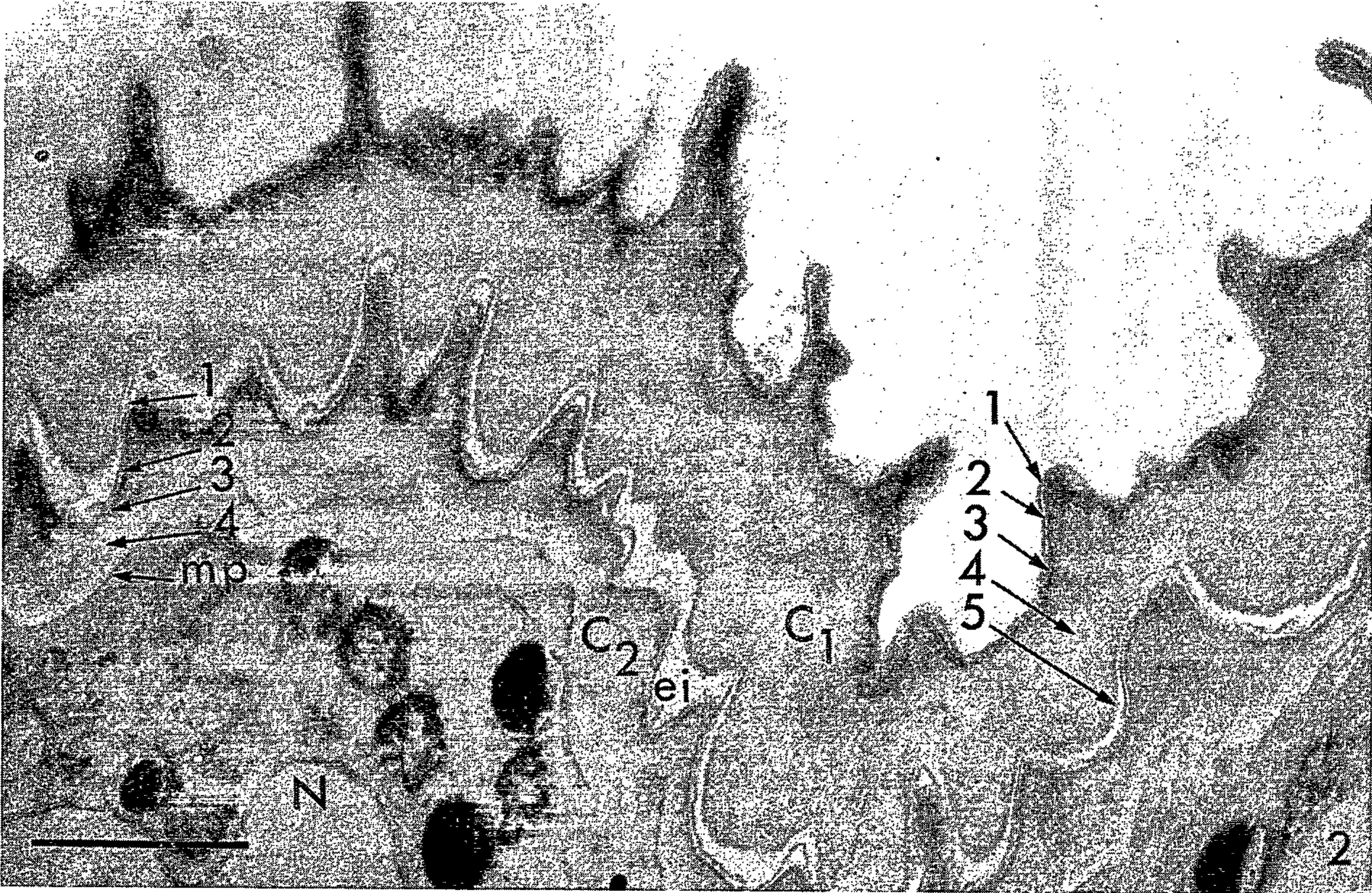
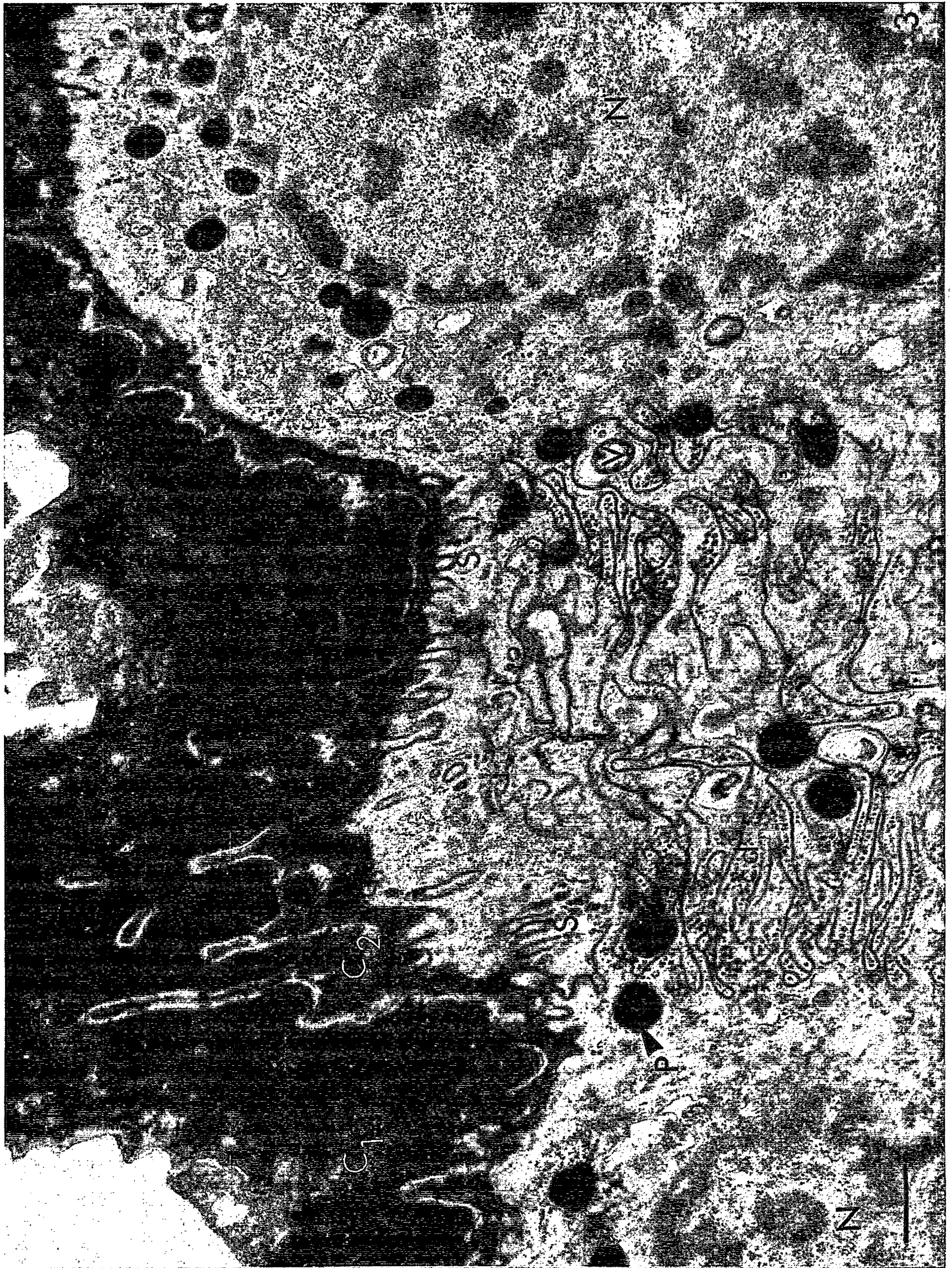

1
2
3
4
mp
N
C2
ei
C1
1
2
3
4
5
2

Planche II.




4
T
M
mp
mb
dc
F
P
V
C2
C1
ei
cd

PLANCHE IV.

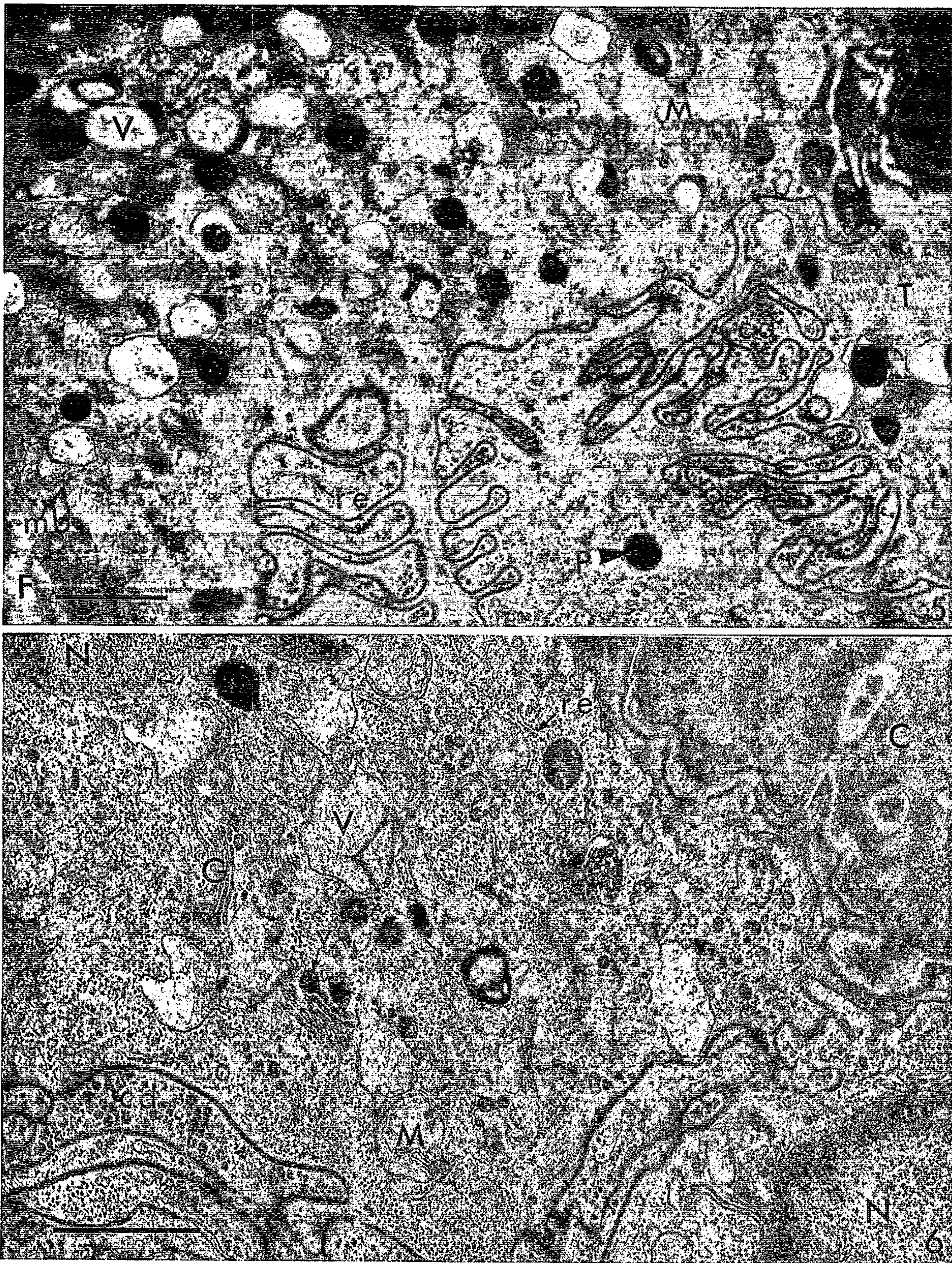


Planche III.

Fig. 4. — Coupe passant par la périphérie de cellules épithéliales, dans une région riche en tonofilaments. (G = 34 000.)

Planche IV.

Fig. 5. — Électromicrographie d'une région riche en grandes vésicules, grains de pigment, réticulum endoplasmique et ribosomes, dans des cellules épithéliales. (G = 18 000.)

Fig. 6. — Coupe d'une cellule épithéliale montrant l'intercalation des grandes vésicules entre les groupes de vésicules aplaties de l'appareil de Golgi. (G = 24 000.)

Les cellules épithéliales ont une hauteur de 15 à 25 μ dans leur partie axiale et de 5 à 15 μ seulement au niveau des faces latérales. Leur contour transversal, grossièrement hexagonal, est compliqué, au moins dans leur moitié externe, par un système d'invaginations des surfaces latérales contiguës des cellules, formant des replis profonds et irréguliers qui peuvent contenir un certain nombre d'organites comme des grains de pigment (*fig.* 3), du réticulum endoplasmique (*fig.* 5) et surtout une accumulation de corpuscules denses (*fig.* 3 à 6).

Selon les régions de la cellule épithéliale, la membrane plasmique a un aspect différent par l'épaisseur et la densité. Localement, dans l'espace intercellulaire latéral, apparaissent des formations à lamelles transversales qui rappellent les desmosomes cloisonnés décrits pour la première fois chez *Hydra* [3]. Une fine membrane basale, de 600 à 900 Å d'épaisseur, est étroitement juxtaposée à la membrane plasmique de la face épithéliale interne; ne montrant pas de structures fibrillaires striées périodiquement, elle se différencie nettement du tissu collagène sous-jacent; elle envoie dans les cellules épithéliales des prolongements irréguliers servant de surface d'insertion à de nombreux tonofilaments de 130 à 150 Å de diamètre qui rejoignent la cuticule par leur autre extrémité (*fig.* 4).

Les noyaux sont généralement situés dans la partie distale des cellules épithéliales. De forme ovoïde, avec leur plus grosse extrémité du côté externe, ils ont une taille de 8 à 12 μ de long sur 3 à 5 μ de large. Ils présentent une matrice finement granuleuse, des amas épars et bien différenciés de chromatine, des nucléoles et une limite typique à double membrane avec des pores (*fig.* 1 à 3). Les mitochondries sont présentes partout dans la cellule épithéliale, particulièrement entre le noyau et la cuticule en formation. Légèrement allongées, elles ont en moyenne 0,5 μ de diamètre sur 0,7 μ de long, montrant une ultrastructure classique avec double membrane et lamelles. Le réticulum endoplasmique apparaît sous forme de profils d'endomembranes nombreux mais peu développés, le plus souvent en contact avec des granules denses (*fig.* 5 et 6). L'appareil de Golgi comporte, plus ou moins dans le prolongement les uns des autres, plusieurs groupes de quatre à six lamelles ou vésicules aplaties superposées (*fig.* 6). Aux extrémités de ces vésicules se rencontrent fréquemment

des vacuoles de petite taille, à contenu dense, qui existent également dispersées dans le cytoplasme, principalement vers la cuticule. Entre les groupes de lamelles du Golgi sont intercalées de grandes vésicules de forme irrégulièrement arrondie, d'une dimension variant de 0,4 à 0,7 μ, limitées par une membrane de 50 Å d'épaisseur. Des vésicules semblables se retrouvent dans toute la cellule épithéliale, même entre les tonofilaments et dans les invaginations des surfaces cellulaires latérales (*fig.* 3 à 6). Dans la plupart d'entre elles, une inclusion très dense, creuse, puisque apparaissant en coupe sous forme d'anneau, est rattachée excentriquement en un point de la paroi de la vésicule. La densité, les dimensions et la distribution de ces inclusions sont analogues à celles de nombreux grains de pigment d'un diamètre d'environ 0,5 μ qui se retrouvent partout, libres, dans les cellules épithéliales. L'observation d'un grand nombre de cas suggère l'existence de toutes les phases de transition entre les grandes vésicules localisées à proximité du Golgi et les grains de pigment libres dans le cytoplasme épithélial.

Le système complexe des invaginations des surfaces cellulaires latérales semble avoir une signification toute spéciale dans l'élaboration de la cuticule. C'est à son niveau que s'observe une forte migration de matériel dense qui va s'incorporer à la nouvelle cuticule (*fig.* 3). Dans les méandres des invaginations s'accumulent des corpuscules osmiophiles de 600 Å de diamètre qui paraissent provenir de l'agglomération de granules élémentaires semblables aux ribosomes présents en abondance, soit contre les profils du réticulum endoplasmique, soit libres, dans le cytoplasme. Dans l'espace intercellulaire des membranes invaginées, il y a aussi accumulation d'une substance dense, probablement fluide, qui offre souvent des images d'écoulement vers la cuticule.

Les variations présentées, au cours du cycle d'intermue, par les divers éléments participant à la formation de la nouvelle cuticule sont en cours d'étude et feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) Avec la collaboration technique de M. Pierre Montouchet.

(2) A. G. Richards, *The Integument of Arthropods*, University of Minnesota Press, Minneapolis, 1951.

(3) E. Marcus et E. Marcus, *An. da Acad. Brasileira de Ciências*, 27, 1955, p. 189-193.

(4) M. Locke, *J. Biophysic. and Biochem. Cytol.*, 10, 1961, p. 598-618.

(5) R. L. Wood, *J. Biophysic. and Biochem. Cytol.*, 6, 1959, p. 343-352.

(*Département de Physiologie générale et animale de la Faculté de Philosophie, des Sciences et des Lettres,* et *Section de Microscopie Électronique de l'Université de São Paulo, Brésil.*)

CYTOLOGIE. — *L'hypophyse de Crapaud :* Bufo vulgaris *Laur. Étude comparative aux microscopes optique et électronique.* Note (*) de Mme **Jeanine Doerr-Schott**, présentée par M. Étienne Wolff.

La cytologie fine de l'hypophyse des Amphibiens n'a été étudiée que chez quelques espèces [(1) à (4)]. Celle de *Bufo arenarum* a fait l'objet d'un récent travail (2) définissant les caractères ultrastructuraux sans toutefois établir la correspondance entre les caractéristiques histologiques et cytologiques des types cellulaires et leur cytologie fine.

En transposant un certain nombre de colorations hypophysaires utilisées par [(5), (6), (7)], sur coupes semi-fines adjacentes aux coupes fines observées au microscope électronique (8), nous avons pu définir l'ultrastructure des éléments déterminés par les auteurs cités.

Résultats. Microscopie optique. — D'après les travaux cités (tableau II) et d'après nos propres observations les cellules dont nous définissons la structure fine présentent les caractéristiques histologiques et histochimiques mentionnées dans le tableau I.

Tableau I (*).

		Localisation.	Cleveland Wolfe.	PAS (**).	AF (Gabe) (**). avec ox.	AF (Gabe) (**). sans ox.	Bleu Alcian (ph. 3) PAS-OG (**).
Cellules à granulations protidiques.	Type 1......	Dans toute la glande	Rouge	—	—	—	Orange
	» 2......	Zone postérieure	Orange	—	—	—	»
Cellules à granulations glycoprotidiques.	Type 1......	Dans toute la glande	Amarante	—	+	—	Bleu
	» 2......	Zones antéro- et médio-ventrale	Mauve	—	+	+	Magenta
	Type 3......	Éparses, dispersées dans la glande	Bleu	+	+	—	Bleu

(*) 12 hypophyses : fixation au Bouin-Hollande sublimé.
(**) Colorations utilisées sur coupes semi-fines.

Tableau II.

		Zuber-Vogeli [1953 (12)]. Azan	Guardabassi + Vaccarino [1959 (5)]. Cleveland Wolfe, PAS AF	Prieto Diaz et coll. [1963 (13)]. Azan, PAS AF
Cellules à granulations protidiques.	Type 1...	Azonophiles	Type II	Orangeophiles
	» 2...	Orangeophiles	Type I	?
Cellules à granulations glycoprotidiques	Type 1...	Grandes basophiles à globules acidophiles	δ (HALMI) = gonadotropes, PAS +	Grandes cyanophiles, PAS +
	» 2...	Mauves ou violettes	β (HALMI) thyréotropes, PAS +, AF sans ox., +	Azocarminophiles, PAS +, AF sans ox., +
	Type 3...	Petites cyanophiles	δ (HALMI), petites cellules basophiles, PAS +	Petites cyanophiles, PAS +

Microscopie électronique. Cellules a granulations protidiques. — *Type* 1. — Elles contiennent un grand nombre de grains de sécrétion fortement osmiophiles (220 et 550 mμ). L'appareil de Golgi juxtanucléaire ou quelquefois en position plus périphérique est peu développé. L'ergastoplasme est sous forme d'un petit nombre de vacuoles dont les parois portent quelques ribosomes. Les mitochondries sont de petite dimension et peu nombreuses. Le noyau sphérique ou lobé contient un volumineux nucléole (*fig.* 1 et 2).

Type 2. — Ces cellules, polyédriques, de petite taille, essentiellement situées dans les zones centrale et postérieure de la glande, diffèrent des cellules du type 1 par la taille plus faible de leurs granulations de sécrétion (200-300 mμ) (*fig.* 3).

Cellules a granulations glycoprotidiques. — Dans ce travail nous nous contenterons de décrire l'ultrastructure des éléments en phase de stockage.

Type 1. — Il s'agit des cellules les plus volumineuses de l'hypophyse distale. Après coloration au Cleveland Wolfe des coupes histologiques, on dicerne dans leur cytoplasme des granulations acidophiles et cyanophiles ainsi que quelques volumineux globules acidophiles.

Au microscope électronique, la distinction des deux types de granulations n'est pas évidente. Ni la taille des grains (100-900 mμ), ni l'aspect de leur contenu ne peuvent servir pour différencier les deux types de grains. Afin de caractériser de manière précise le contenu des différentes granulations, nous avons tenté, à l'aide de la technique de Deams [9], de localiser sur coupes ultrafines l'activité phosphatasique acide [10]. Les éléments positifs sont généralement de grande taille, mais exceptionnellement, nous avons également trouvé quelques structures de faible dimension. Dans certains éléments les précipités de plomb sont répartis régulièrement dans la matrice des corpuscules, dans d'autres par contre, ils se trouvent, soit sur la membrane, soit à proximité de celle-ci, dans la frange périphérique du contenu (*fig.* 5).

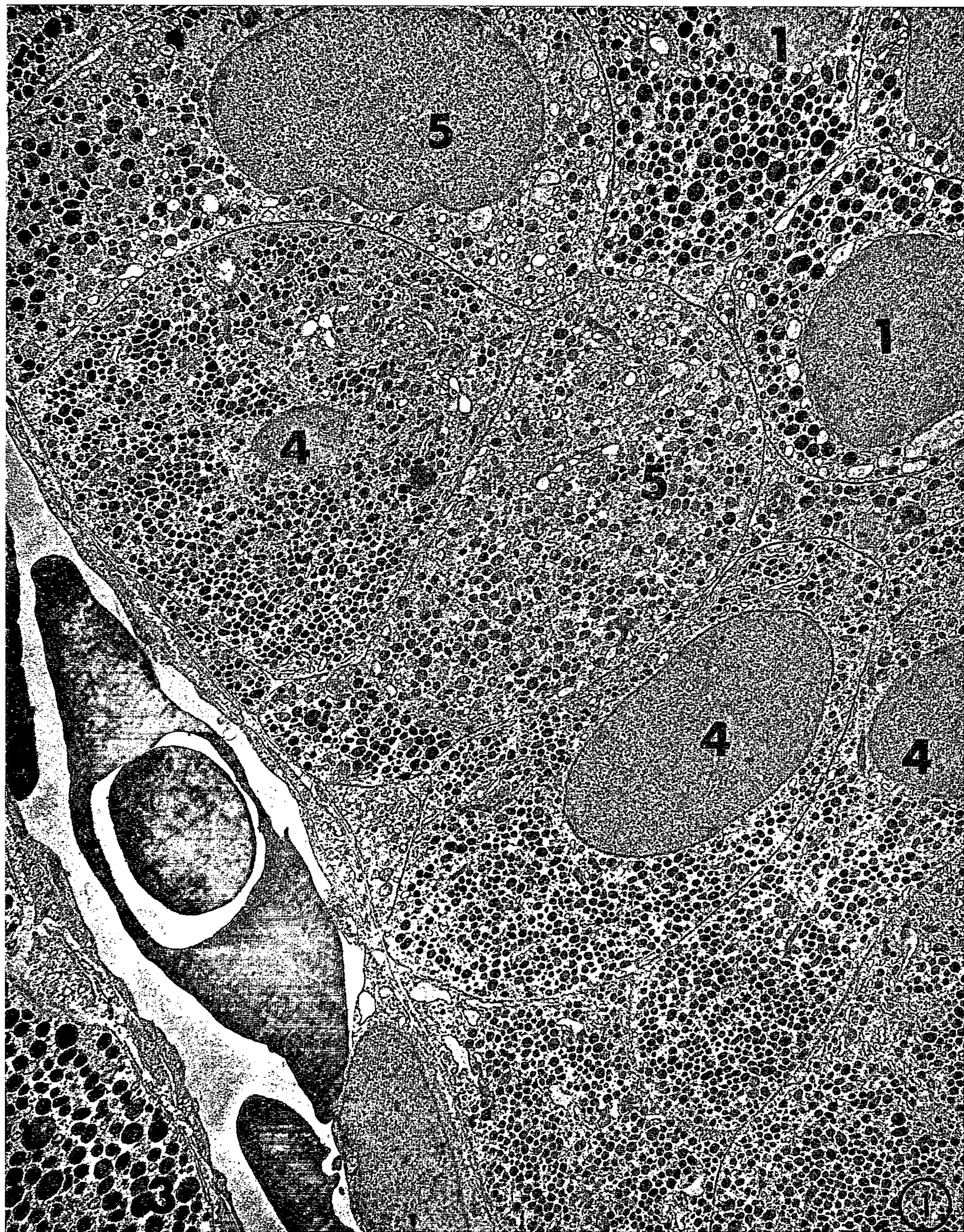
On peut donc différencier dans ces cellules deux types d'inclusions : 1° des grains polymorphes sans phosphatase acide; 2° des éléments en général volumineux à activité phosphatasique acide.

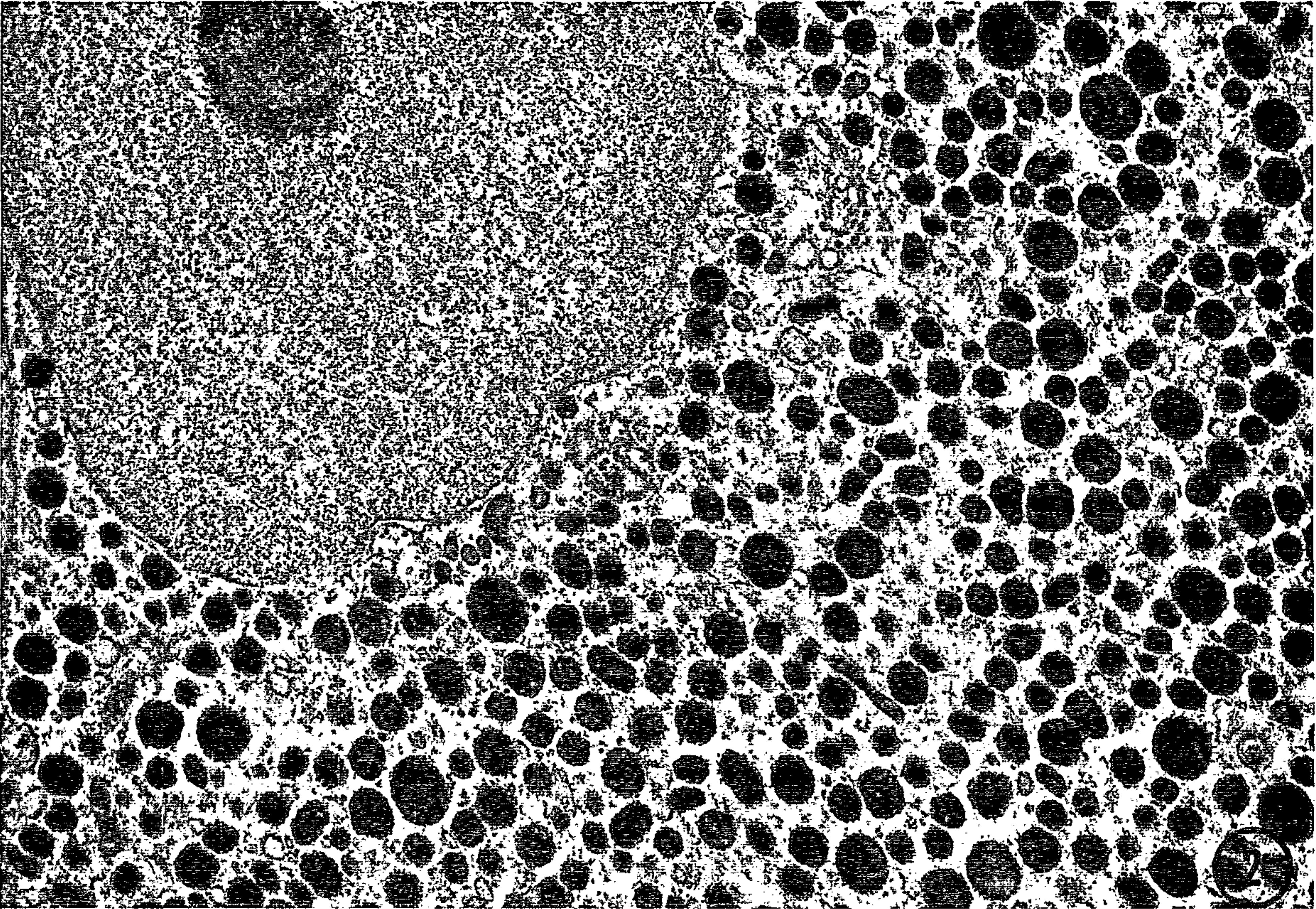
Explication des Figures.

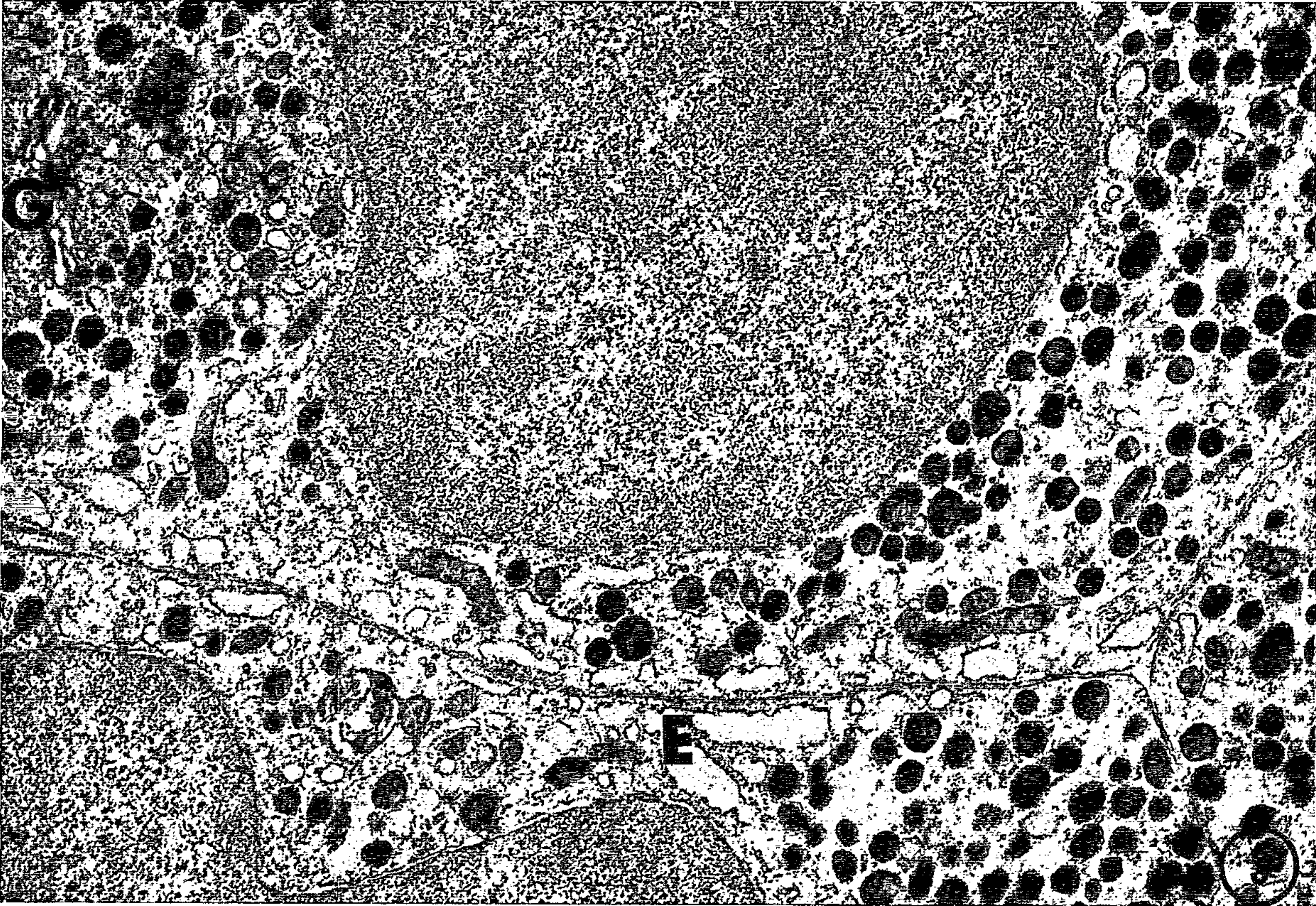
Fig. 1. — Différents types de cellules de l'hypophyse distale au voisinage d'un capillaire. Cellules à granulations protidiques : type 1 (1). Cellules à granulations glycoprotidiques : type 1 (3), type 2 (4), type 3 (5). (G × 6 000.)

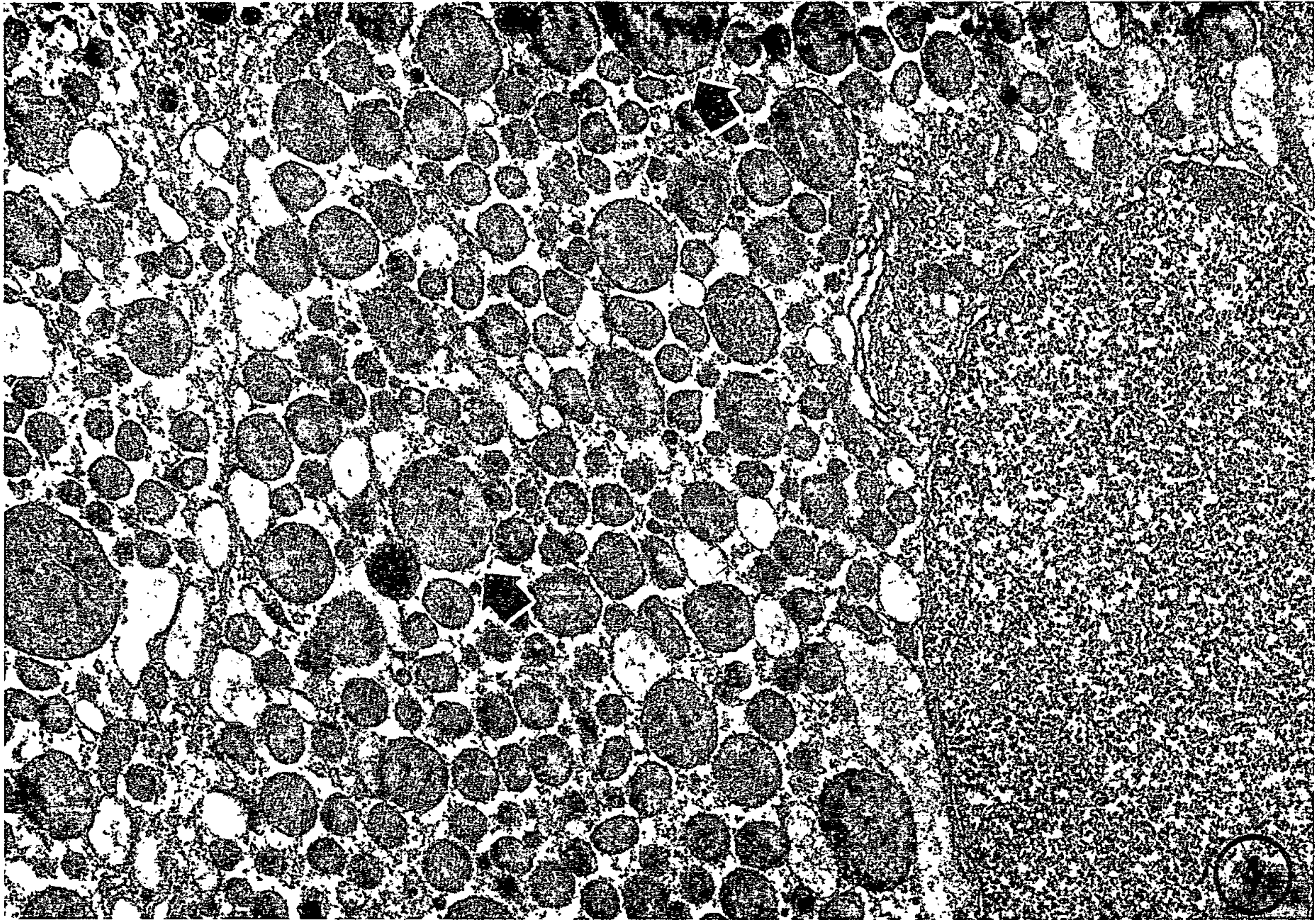
Fig. 2. — Cellule à granulations protidiques du type 1. (G × 13 750.)

Fig. 3. — Cellule à granulations protidiques du type 2. G, Golgi; E, ergastoplasme. Flèche : grains de sécrétion en voie de formation. (G × 13 750.)


5
1
1
4
5
4
4
3
1


2


G
E
3



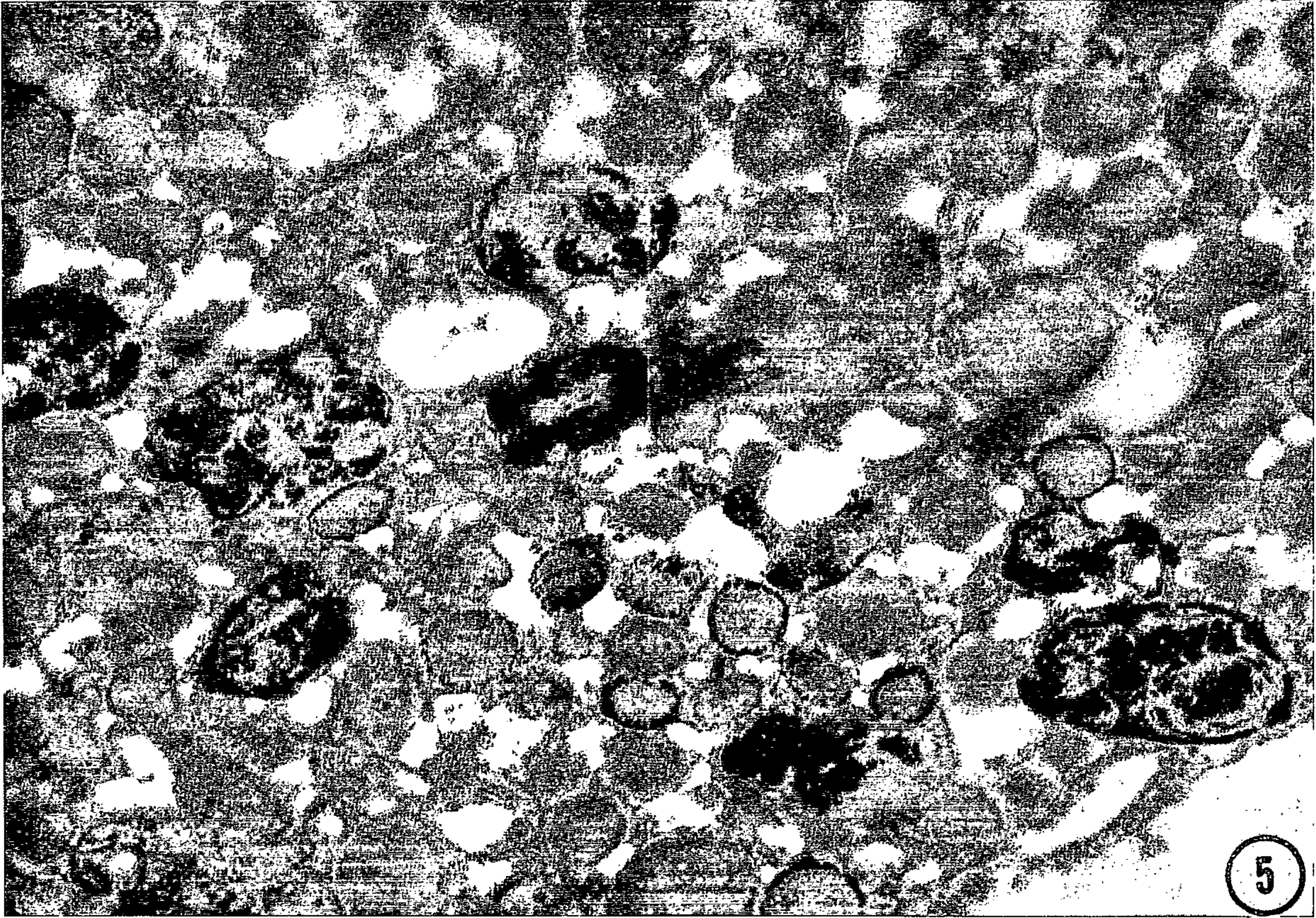
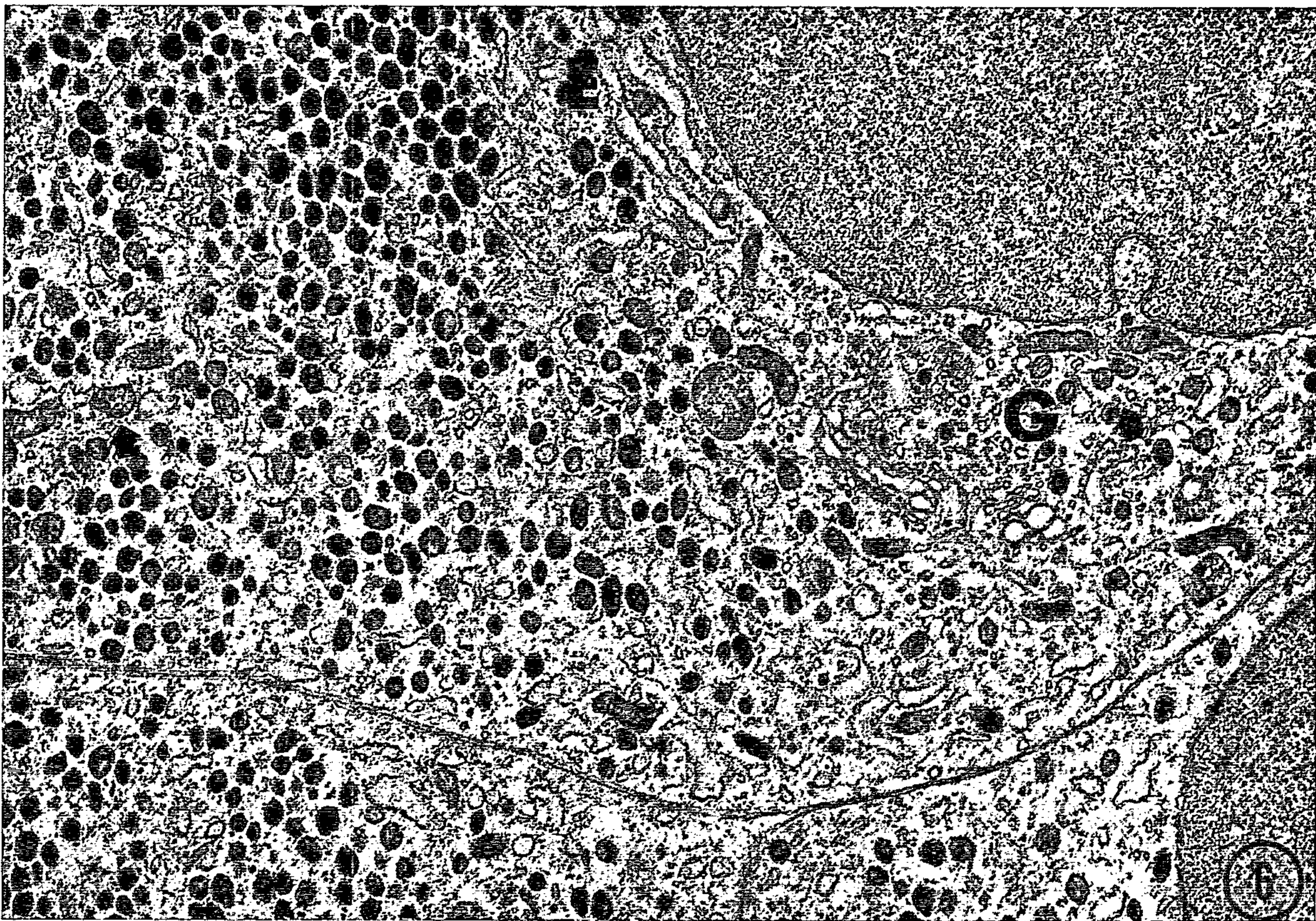

5

PLANCHE IV.



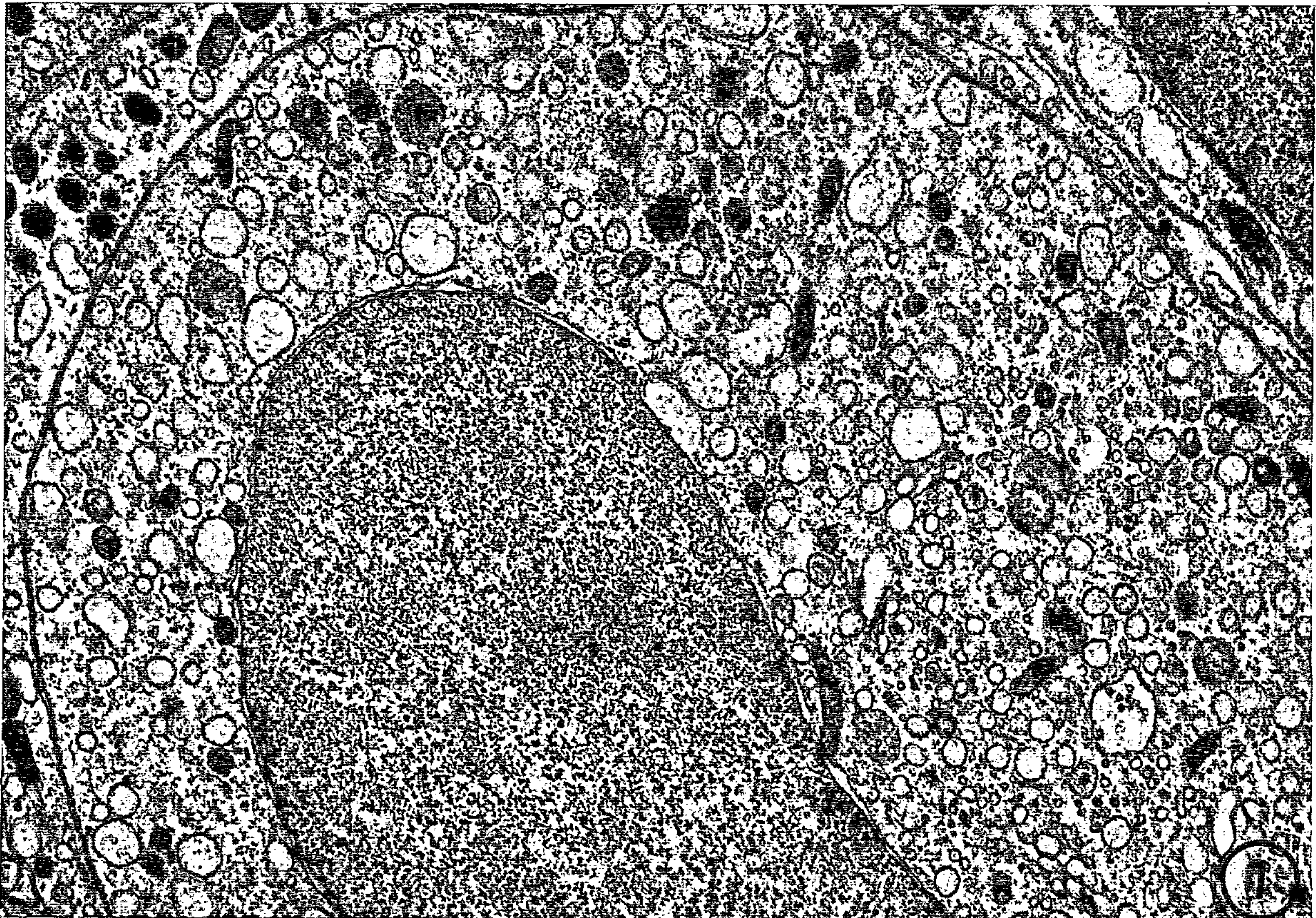


Fig. 4. — Cellules à granulations glycoprotidiques du type 1. Flèches : volumineux globules. (G × 13 750.)

Fig. 5. — Précipités de plomb au niveau de globules et de granules, dans une cellule à granulations glycoprotidiques de type 1. Fixation formol/calcium. (G × 41 250.)

Fig. 6. — Cellule à granulations glycoprotidiques du type 2. G, Golgi; E, ergastoplasme. Flèches : mitochondries. (G × 13 780.)

Fig. 7. — Cellule chromophobe. (G × 13 750.)

Il semble que les éléments négatifs correspondent aux grains de sécrétion. La nature des éléments positifs est cependant moins évidente. Ces derniers présentent quelque similitude avec les éléments du type lysosome, mais il n'est pas exclu qu'il s'agisse d'éléments dérivant des grains de sécrétion, notamment pour les plus petits présentant uniquement une couronne marginale active.

D'après Novikoff et coll. ([11]), la présence d'enzymes hydrolytiques dans les grains de sécrétion pourrait être en rapport, soit avec la formation, soit avec l'excrétion des produits glandulaires.

Il nous reste à souligner que ces deux types d'inclusions ne peuvent pas être homologués avec certitude aux deux types de grains acidophiles et basophiles mis en évidence par les colorations histologiques.

L'aspect des autres organites est représenté sur la figure 4.

Type 2. — Au microscope électronique ces cellules se distinguent des précédentes par leurs grains de sécrétion, sphériques, très osmiophiles de faible dimension (150-250 mμ). L'ergastoplasme présente deux aspects différents : dans la zone périnucléaire, il prend la forme de citernes aplaties; ailleurs, dans le cytoplasme, on le trouve sous forme de petites vacuoles avec quelques ribosomes. L'appareil de Golgi présente sa structure classique. Les mitochondries allongées, à crêtes espacées sont nombreuses. Dans quelques cellules on distingue des formations lipidiques (*fig.* 1 et 6).

Type 3. — Ce type de cellule est le moins facile à caractériser aussi bien au microscope optique qu'au microscope électronique. Ces cellules arrondies, peu nombreuses, contiennent un cytoplasme clair dans lequel sont dispersés quelques grains de sécrétion (180-460 mμ). Entre les grains de sécrétion on distingue d'importantes plages de matériel hétérogène, faiblement osmiophile, à aspect floconneux. D'après nos images, il semble que ce matériel résulte d'une désagrégation des grains de sécrétion. Cette hypothèse demande toutefois à être vérifiée.

L'appareil de Golgi, le réticulum endoplasmique et les mitochondries ne présentent pas de caractères particuliers.

Cellules chromophobes. — Elles sont dépourvues de grains de sécrétion, leur cytoplasme, dense, riche en ribosomes contient un réticulum endoplasmique bien développé (*fig.* 7).

Conclusion. — L'étude, au microscope électronique, de la morphologie des types cellulaires définis d'après les critères tinctoriaux et histochimiques, permet de compléter ces critères d'identification par une description de la morphologie submicroscopique. Il semble qu'on puisse, à la suite de cette étude descriptive, définir pour chaque type cellulaire un ensemble de caractères submicroscopiques typiques.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) R. R. Cardell Jr., *J. Ultr. Res.*, 10, 1964, p. 317.
(2) F. C. Iturriza, *Gen. Comp. End.*, 4, 1964, p. 225.
(3) J. Doerr-Schott, *Gen. Comp. End.*, 3 (6), 1963, p. 695.
(4) J. Doerr-Schott, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. ×.
(5) A. Guardabassi et C. Vaccarino, *Monit. Zool. ital.*, 67, 1959, p. 190.
(6) P. G. W. J. Van Oordt, *Gen. Comp. End.*, 1, 1961, p. 364.
(7) S. M. Echave Llanos, C. A. Vilchez et E. G. Bade, *Rev. Soc. argent. Biol.*, 38, 1962, p. 210.
(8) Neuf hypophyses : techniques (4).
(9) W. Th. Deams, *Thesis*, 1961.
(10) J. Doerr-Schott, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 164.
(11) A. B. Novikoff, E. Essner, L. Biempika et P. Laciofano, *J. Histochem. Cytochem.*, 10, 1962, p. 654.
(12) M. Zuber-Vogeli, *Arch. Anat.*, 35, 1953, p. 27.
(13) H. E. Prieto Diaz, C. F. Iturriza et J. P. Thea, *Gen. Comp. End.*, 3, 1963, p. 569.

(*Laboratoire de Zoologie et Embryologie expérimentale*
de la Faculté des Sciences
et *Département des Applications biologiques*
du C. R. N. de Strasbourg, C. N. R. S.,
12, *rue de l'Université, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

EMBRYOLOGIE. — *Étude au microscope électronique de la structure du mésenchyme précardiaque et des cellules du tube cardiaque avant le stade de la formation des myofibrilles.* Note (*) de M. **Georges Le Douarin**, présentée par M. Étienne Wolff.

Au stade du prolongement céphalique, les cellules du mésenchyme de l'aire cardiaque possèdent, chez l'embryon de Poulet, des myofilaments dont le diamètre est de 50 Å. Ces filaments ont un aspect identique à celui qu'on observe à des stades plus avancés du développement. Au stade de 6 somites, les myofilaments ne sont pas encore organisés en myofibrilles. La présence de myofilaments au stade du prolongement céphalique constitute le premier aspect de la différenciation des cellules cardiaques.

L'étude de l'ultrastructure du myocarde adulte a fait l'objet de nombreux travaux qui ont précisé l'organisation de la myofibrille à l'état différencié. La genèse des myofibrilles dans les cellules cardiaques au cours du développement embryonnaire a également été étudiée par plusieurs auteurs. Chez l'embryon de Poulet, les auteurs [(1) à (5)] ont surtout cherché à établir la chronologie de l'apparition et de la différenciation des myofibrilles dans la cellule cardiaque. En particulier, on a cherché à mettre en relation la différenciation des myofibrilles et l'apparition des pulsations du tube cardiaque. Dans un travail récent, Olivo et coll. ont ainsi indiqué la présence de myofilaments au stade de 7 somites, donc nettement avant le début des battements. Ces myofilaments se groupent en faisceaux aux stades de 8 et 9 somites c'est-à-dire lorsque le cœur devient pulsatile.

Cependant, les travaux de Ebert (6) et Ebert et coll. (7) utilisant la technique immunologique, ont montré que dès le stade 5 de Hamburger et Hamilton (8) l'actine et la myosine — ou au moins des protéines possédant un déterminant antigénique commun avec ces substances — sont détectables dans les aires présomptives du cœur. Le problème de la localisation de ces substances dans les cellules du mésenchyme précardiaque se trouve alors posé.

Nous comparerons dans cette Note la structure des cellules du mésenchyme précardiaque étudié au stade du prolongement céphalique et celle des cellules du cœur tubulaire au stade de 6 somites.

Matériel et méthodes. — Des blastodermes de poulet ont été prélevés au stade du prolongement céphalique, de 6 somites et de 13 somites. Dans le premier cas, les deux aires cardiaques sont situées de part et d'autre du prolongement céphalique et du tiers antérieur de la ligne primitive. L'ensemble de cette région a été découpé. Au stade de 6 somites, seule la partie du cœur tubulaire déjà différenciée a été isolée. Les pièces

sont fixées au liquide de Palade, déshydratées et incluses dans l'epon. Les pièces sont coupées à l'aide d'un ultra-microtome Porter-Blum. Les coupes sont colorées par une solution d'acétate d'uranyle à 5 % et observées au microscope électronique Hitashi.

RÉSULTATS. — 1. *La cellule du mésenchyme précardiaque.* — Les cellules du mésenchyme précardiaque, situées entre les feuillets endodermique et ectodermique, ont une forme générale aplatie, avec un noyau relativement volumineux. La figure 1 en représente l'aspect. Le cytoplasme, clair, est pauvre en ribosomes. Les mitochondries ne sont pas très nombreuses. Le cytoplasme contient différentes inclusions. En particulier on observe des enclaves lipidiques. Nous avons pu observer dans certaines cellules des filaments d'un diamètre de 50 Å. Ces filaments sont le plus souvent disposés tout à fait irrégulièrement dans certaines plages du cytoplasme. Toutefois dans certains cas ils affectent une disposition orientée : situés parallèlement les uns aux autres, ils constituent un faisceau ondulé (*fig.* 2).

Ces filaments ont un aspect identique à celui qu'on observe à des stades plus avancés du développement, par exemple chez des embryons de 6 à 10 somites. Ils ont également le même diamètre et doivent donc être interprétés comme étant des myofilaments.

2. *La cellule du tube cardiaque au stade de* 6 *somites.* — Les cellules du tube cardiaque ont à ce stade un aspect très différent de celui du mésenchyme précardiaque. Elles constituent un tissu. De nombreuses caractéristiques des jeunes stades du développement embryonnaire peuvent y être observées : les ribosomes libres sont relativement rares, les noyaux sont gros et occupent une partie très importante du volume de la cellule. L'ergastoplasme est peu abondant. D'autre part, on remarque de nombreuses communications intercellulaires par des pores ou même de larges perforations de la membrane cytoplasmique et l'aspect irrégulier de la membrane nucléaire. Dans certaines plages cytoplasmiques on retrouve, en grand nombre, les myofilaments de 50 Å de diamètre.

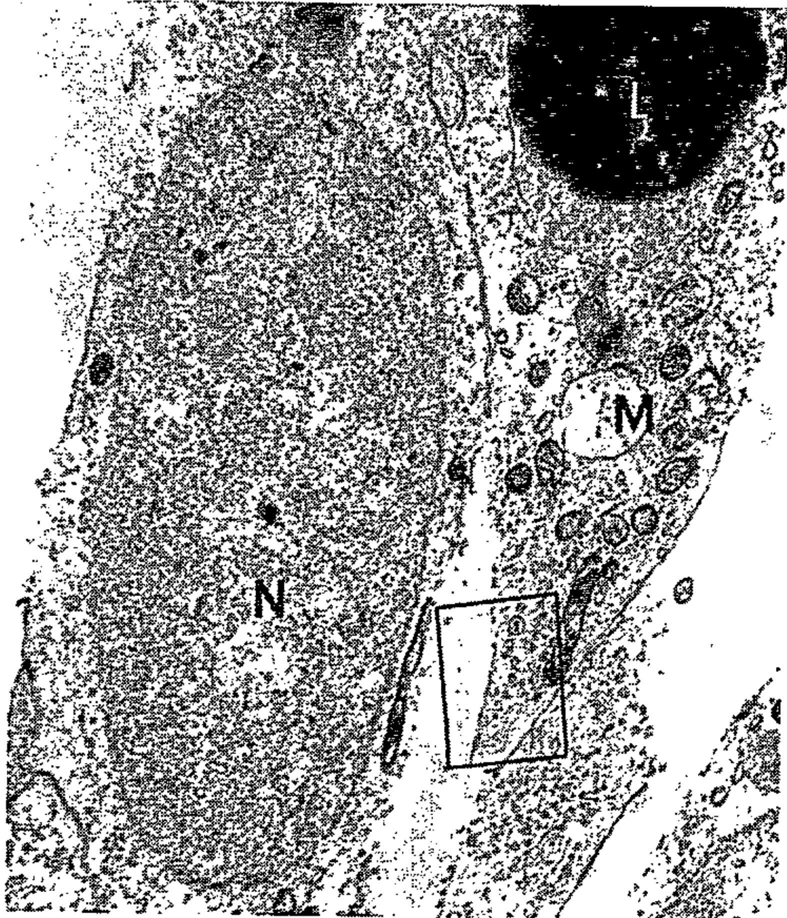
EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Cellule du mésenchyme précardiaque (M) au stade de la ligne primitive chez l'embryon de Poulet. L., inclusion lipidique; N., noyau. (G × 7 000.)

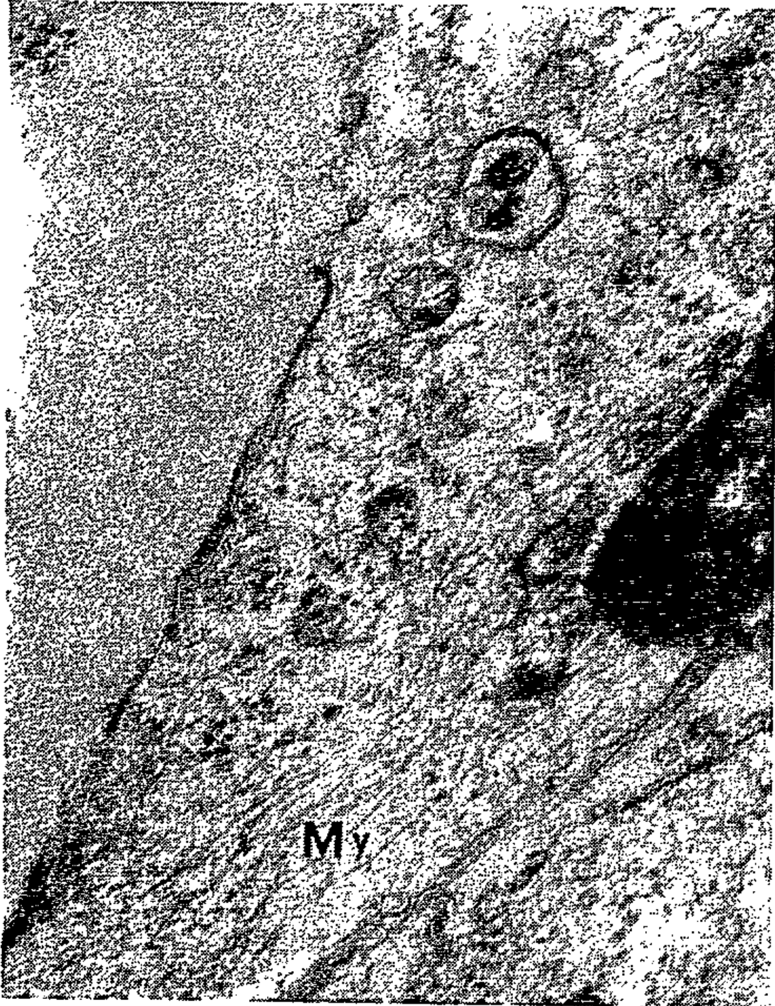
Fig. 2. — Détail de la figure précédente (partie encadrée). On observe des myofilaments (My.) disposés parallèlement et formant un faisceau ondulé (G × 43 000).

Fig. 3. — Plage cytoplasmique riche en myofilaments (My) disposés irrégulièrement dans une cellule cardiaque au stade de 6 somites. (G × 37 000).

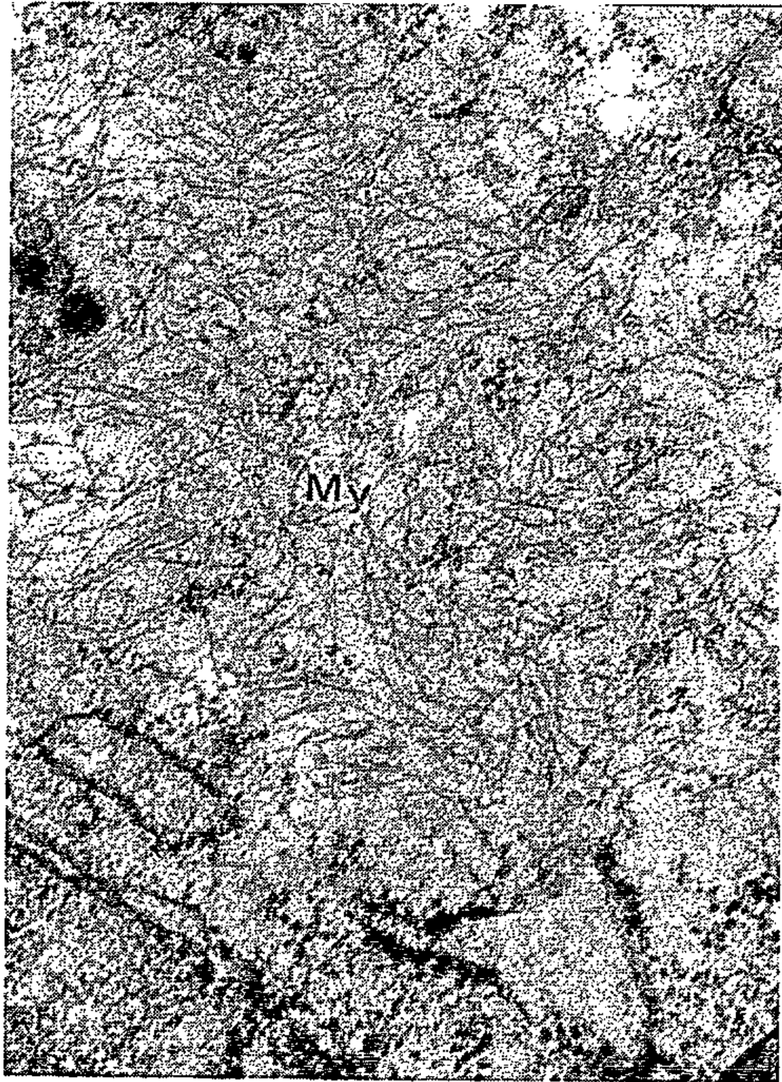
Fig. 4. — Myofibrille constituée (stade de 13 somites). Les bandes Z sont bien visibles, les bandes I sont en voie de formation (G × 46 000).



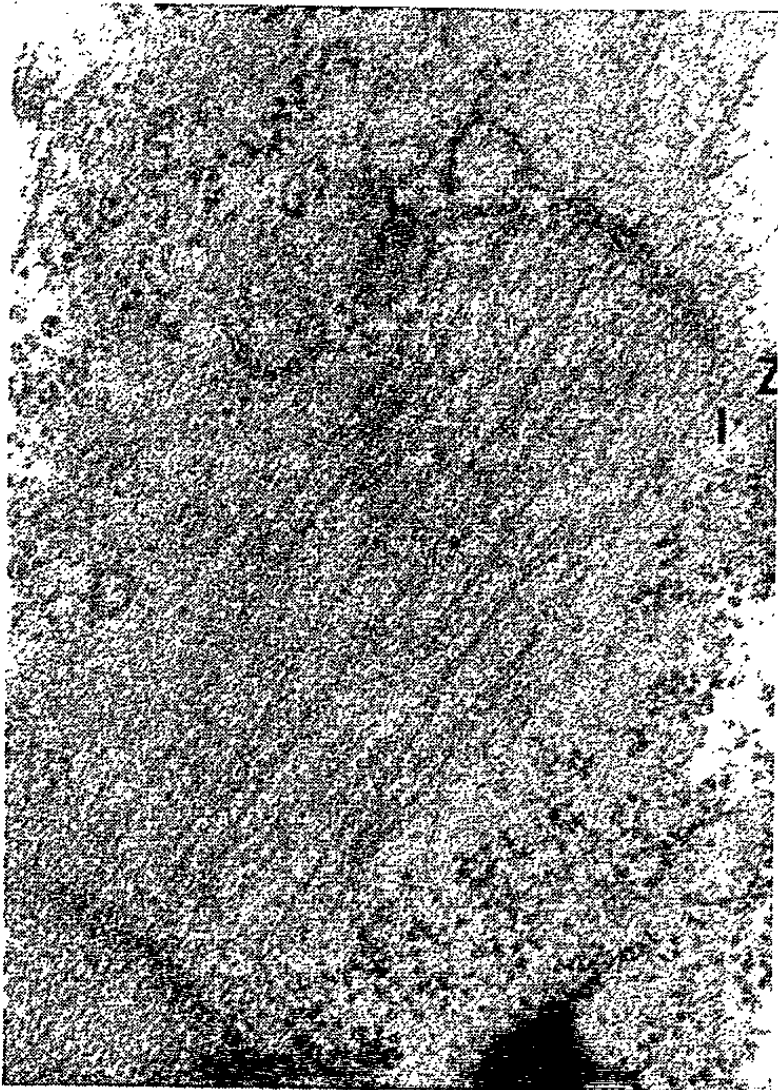
1



2



3



4

Ces myofilaments forment un feutrage plus ou moins serré (*fig.* 3). Nous n'avons pas observé de cas d'alignements en faisceaux de ces filaments.

3. *Évolution des myofilaments.* — Après le stade de 6 somites, les myofilaments s'ordonnent parallèlement et constituent des faisceaux plus ou moins sinueux qui formeront des myofibrilles. Les myofibrilles caractéristiques contenant des filaments de 100 Å et présentant des bandes Z, I et A peuvent être observées lorsque le tube cardiaque est devenu pulsatile (*fig.* 4).

Conclusions. — Les observations qui viennent d'être relatées posent trois ordres de problèmes : quels sont la nature, l'origine et le rôle fonctionnel des filaments décrits.

Le diamètre des filaments est d'environ 50 Å. Il pourrait donc s'agir de filaments d'actine et l'absence de filaments de 100 Å traduirait alors l'absence de myosine sous la forme de filaments à ce stade du développement.

Les mécanismes impliqués dans la synthèse des protéines contractiles ont fait l'objet de différentes recherches au cours de ces dernières années. L'intervention de polyribosomes dans la synthèse des myofilaments a été suggérée par plusieurs auteurs [(9) à (12)]. Nous n'avons pas pu observer de polyribosomes rectilignes aux stades décrits; quelques rares formations de ce type ont été notées à des stades plus avancés du développement embryonnaire. Si la conception de la synthèse des protofibrilles par les polyribosomes s'applique au cas des cellules myocardiques embryonnaires, l'existence de ces derniers doit y être fugitive, le filament synthétisé se détachant rapidement dès sa formation.

Le tube cardiaque n'est pas pulsatile au stade de 6 somites. Il est possible que les myofilaments observés ne constituent pas encore un système contractile fonctionnel ou synchronisé. Il est tentant de considérer, bien qu'aucun argument expérimental ne puisse encore être avancé à cet égard, que les filaments observés dans les cellules précardiaques jouent un rôle dans les processus de migration de ces cellules sur l'endoderme. De tels mouvements, qui jouent un rôle morphogénétique, ont été mis en évidence par la méthode microcinématographique (13). La figure 2, dans laquelle les filaments sont alignés parallèlement à l'axe d'un prolongement cellulaire semble apporter un argument en faveur de ce rôle des myofilaments.

La présence de myofilaments dans les cellules du mésenchyme précardiaque recule jusqu'à ce stade du développement la notion de différenciation cardiaque. Les cellules de l'aire présomptive du cœur au stade considéré (prolongement céphalique) ne sont pas seulement déterminées, en ce qu'elles peuvent fournir du tissu contractile par autodifférenciation dans les expériences d'explantation, elles possèdent déjà une structure qui signe leur différenciation.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) R. G. HIBBS, *Amer. J. Anat.*, 99, 1959, p. 17-52.
(2) G. LANZAVECCHIA, *R. C. Ist. Lomb. Sc.*, 92, 1957, p. 207-212.
(3) E. LINDNER, *Verh. Anat. Ges.* 54 *Versamml.*, Freiburg i. Br., 22, 1957, p. 305-317.
(4) O. M. OLIVO, R. LASCHI et M. L. LUCCHI, *Lo Sperim.*, 114, 1964, p. 69-78.
(5) S. WAINRACH et J. R. SOTELO, *Z. Zellforsch. mikr. Anat.*, 55, 1961, p. 622-634.
(6) J. D. EBERT, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 39, 1953, p. 333-344.
(7) J. D. EBERT, R. A. TOLMAN, A. M. MUN et J. F. ALBRIGHT, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 60, 1955, p. 968-985.
(8) V. HAMBURGER et H. L. HAMILTON, *J. Morph.*, 88, 1951, p. 49-92.
(9) J. D. EBERT, *J. exp. Zool.*, 142, 1959, p. 587-613.
(10) R. A. BERGMAN, *Bull. Johns Hopk. Hosp.*, 110, 1962, p. 187-201.
(11) E. D. HAY, *Z. Zellforsch. mikr. Anat.*, 59, 1963, p. 6-34.
(12) J. A. HEUSON-STIENNON, *J. Micros.*, 3, 1964, p. 229-232.
(13) R. L. DE HAAN, *Exp. Cell. Res.*, 29, 1963, p. 544-560.

(*Institut d'Embryologie expérimentale du C. N. R. S.,*
49 *bis, avenue de la Belle Gabrielle, Nogent-sur-Marne, Seine*),

EMBRYOLOGIE. — *Évolution de la pression artérielle embryonnaire et néonatale chez le Poulet.* Note (*) de M. **Henri Girard**, présentée par M. Étienne Wolff.

La pression artérielle maximale et minimale de l'embryon de Poulet a été mesurée dans l'artère chorio-allantoïdienne du 7e jour de l'incubation à l'éclosion. La pression maximale croît de manière accélérée. La pression minimale augmente de façon linéaire, d'abord lentement, puis rapidement à partir du 13e-14e jour. Après l'éclosion, on observe que dans l'artère carotide la pression augmente encore plus rapidement durant les premiers jours de la vie néonatale.

La pression sanguine embryonnaire a été très peu étudiée jusqu'ici. L. Hull et Y. Azuma [1], puis A. F. W. Hughes [2] ont mesuré la pression artérielle de l'embryon de Poulet. Leur technique, fondée sur le principe du sphygmomanomètre, permettait d'évaluer la pression sanguine moyenne. Hughes a pu ainsi proposer un graphique de l'évolution de cette pression en fonction de l'âge de l'embryon.

Nous avons mis au point une méthode de mesure en cathétérisant directement l'artère et en enregistrant la pression à l'aide d'un électromanomètre. Par ce procédé, nous avons pu étudier l'évolution de la pression maximale et minimale au cours de la croissance embryonnaire et après l'éclosion. Nous faisons part ici de résultats obtenus à partir du 7e jour de l'incubation. Chacune des 160 mesures effectuées pendant la période embryonnaire a été faite à la température physiologique et sur un individu différent, au niveau de la 2e ou 3e bifurcation de l'artère chorio-allantoïdienne, dont le diamètre varie de 0,2 à 0,5 mm selon l'âge de l'embryon.

TABLEAU

Evolution de la pression artérielle maximale et minimale embryonnaire et post-natale.

Age (jours).	Nombre d'individus.	Moyenne de la pression (mm Hg). Max.	Min.	Age (jours).	Nombre d'individus.	Moyenne de la pression (mm Hg.) Max.	Min.
7	22	2,7	0,9	17	7	22,7	13,0
8	15	3,7	1,3	18	8	26,8	17,4
9	14	5,6	2,0	19	9	31,1	15,6
10	19	6,8	2,5	20	11	31,5	17,6
11	13	8,5	3,0	*Après l'éclosion.*			
12	7	11,4	2,9				
13	10	11,8	3,6	0 jour	14	43,4	23,6
14	8	14,4	5,1	1-2 jours	12	60,3	35,1
15	10	15,6	7,3	3-4 semaines	10	112,4	69,7
16	7	21,6	10,1	3 mois	13	109,8	85,3

A partir de l'éclosion, la pression a été mesurée dans l'artère carotide, dont le diamètre est voisin de 0,5 mm à la naissance, ce qui autorise la comparaison avec les observations précédentes. Les mesures correspondant au 21e jour sont effectuées dans les 3 h qui suivent l'éclosion. Les résultats obtenus à 3-4 semaines et 3 mois d'âge concernent des individus pesant en moyenne respectivement 180 et 1180 g.

La figure 1 et le tableau résument l'évolution des pressions maximale et minimale. La pression maximale croît de manière accélérée. La pression

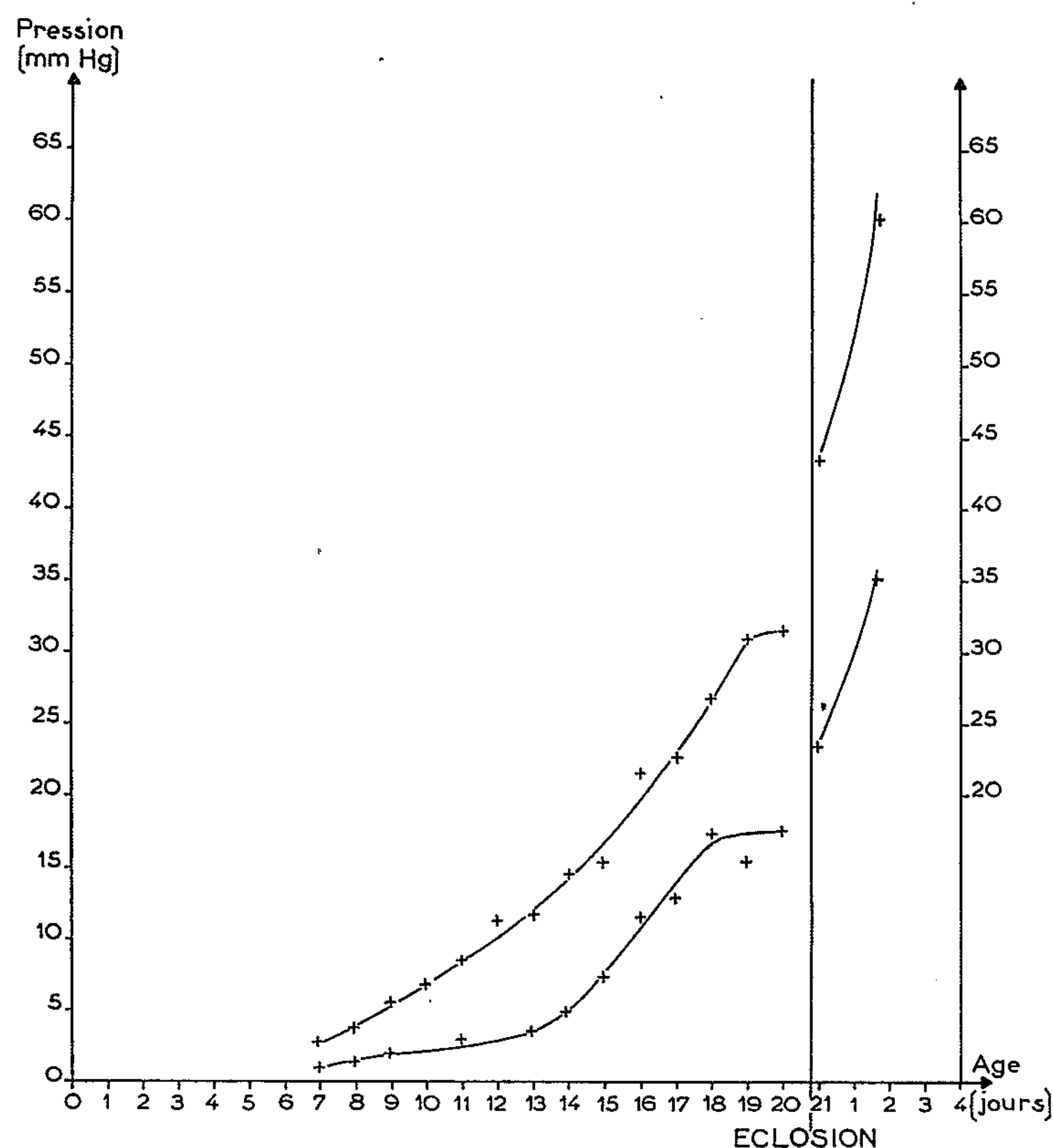


Fig. 1. — Courbes des pressions artérielles maximale et minimale pendant l'incubation et après l'éclosion de l'embryon de Poulet.

minimale se développe différemment : elle augmente de manière linéaire, lentement jusqu'au 13e-14e jour, plus rapidement ensuite. Son évolution n'est pas sans rappeler l'évolution pondérale du cœur (*fig.* 2), qui constitue un bon indice du développement musculaire de cet organe.

D'après nos observations la pression artérielle cesse d'augmenter en fin d'incubation, c'est-à-dire à partir du 18e-19e jour (pression minimale) ou 19e-20e jour (pression maximale). Cependant la croissance du cœur se poursuit normalement (*fig.* 2). D'autre part, les pressions mesurées dans l'artère carotide après l'éclosion sont situées d'après nos graphiques sur le prolongement des courbes de croissance embryonnaires, abstraction faite du palier final. Ce palier peut s'expliquer de deux façons : ou bien

il n'affecte que le système circulatoire extracorporel de l'embryon, il correspondrait au début du processus d'involution de ce système, involution nécessaire à l'éclosion. Ou bien le palier reflète également une modification de la physiologie circulatoire interne de l'embryon. L'involution du système circulatoire extracorporel n'est pas sans provoquer une certaine anoxémie. Une asphyxie légère et continue permettrait peut-être de comprendre la stagnation de la pression artérielle durant les derniers stades de la vie embryonnaire.

L'éclosion amène une accélération de la croissance de la pression artérielle maximale et minimale (*voir* également l'augmentation de poids du cœur, *fig.* 2). Le phénomène se ralentit peu à peu jusqu'à l'âge adulte.

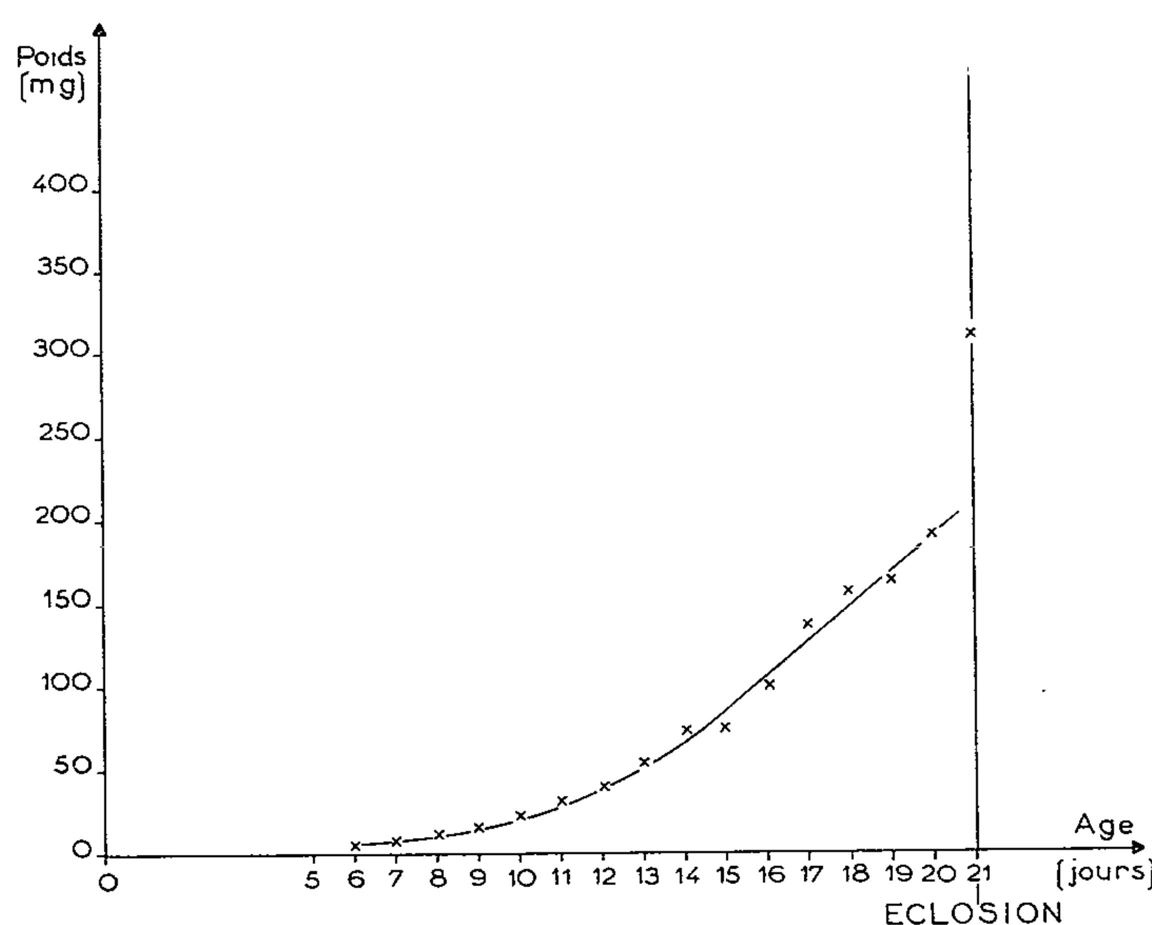


Fig. 2. — Croissance pondérale de l'embryon pendant l'incubation. (D'après Romanoff, 1960.)

Trois semaines après l'éclosion, la pression artérielle différentielle de l'animal au repos atteint une plus grande valeur qu'à trois mois (tableau). Elle retrouve à ce dernier âge une valeur voisine de celle observée après l'éclosion. Le fait est paradoxal. Nous l'interprétons ainsi : le cœur adulte a acquis des dimensions qui lui permettent de fonctionner normalement en n'utilisant qu'une faible partie de sa puissance. Cette façon de voir se trouve justifiée lorsqu'on compare, aux différents âges du développement, la pression artérielle de l'animal au repos et le maximum atteint par celle-ci sous l'influence d'une excitation cardio-vasculaire (injection d'une substance sympathico-mimétique par exemple).

Les nombres que nous obtenons sont inférieurs à ceux publiés par Hughes ([2]) pour la période embryonnaire antérieure au 18e jour mais concordent avec les siens pour le reste de cette période.

Nos mesures, fondées sur le cathétérisme de vaisseaux de faible calibre, nous ont permis d'établir le niveau des pressions artérielles maximale et minimale de l'embryon de Poulet et d'observer l'évolution de ces pressions au cours du développement. Notre méthode ouvre des possibilités nouvelles pour l'étude de la dynamique cardio-vasculaire embryonnaire.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) L. Hull et Y. Azuma, *J. Physiol.*, 1927, p. XXVII-XXVIII.
(2) A. F. W. Hughes, *J. Exp. Biol.*, 1942, p. 232-237.
(3) A. L. Romanoff, *The Avian Embryo*, Macmillan, 1960, p. 1149.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S., Nogent-sur-Marne* et *Unité de Recherches sur la Physiologie placentaire de l'I.N.S.E.R.M., Hôpital Saint-Antoine, Paris.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur le comportement, en greffe chorioallantoïdienne, de l'uretère de l'embryon de Poulet associé à des mésenchymes hétérologues.* Note (*) de Mme **Simone Bishop-Calame**, présentée par M. Étienne Wolff.

Au contact des mésenchymes des ébauches intestinale et proventriculaire, l'épithélium urétéral, simple, cylindrique, acquiert une structure pseudostratifiée à cellules hautes, rappelant les épithéliums du tractus digestif. D'autre part, l'uretère induit la différenciation de tubules néphrétiques dans les mésenchymes pulmonaire et proventriculaire.

Dans un travail antérieur [1], nous avons montré que les deux éléments de l'ébauche du métanéphros d'un embryon de Poulet de 5 jours, l'uretère et le mésenchyme métanéphrétique, séparés grâce à un traitement par la trypsine, différencient un métanéphros s'ils sont réassociés et greffés sur la membrane chorio-allantoïdienne d'un embryon de 7 jours. Chaque élément isolé et greffé seul ne se différencie pas.

Ainsi que l'avait montré précédemment Grobstein [2] dans le cas du métanéphros de la Souris, chacun des deux éléments de l'ébauche exerce sur son partenaire une action morphogénétique, nécessaire à la différenciation normale de l'organe; le mésenchyme permet la ramification dichotomique de l'uretère qui en retour, induit la différenciation de tubules sécréteurs dans le mésenchyme.

Nous nous sommes demandés si ces interactions étaient spécifiques; si d'autres mésenchymes étaient capables de maintenir la structure de l'uretère et de permettre sa ramification dichotomique et s'ils possédaient eux-mêmes la possibilité de différencier des tubules sécréteurs en présence de l'uretère.

Nous avons étudié les associations hétérologues suivantes :

— uretère et mésenchyme de l'ébauche pulmonaire;

— uretère et mésenchyme de l'intestin postérieur;

— uretère et mésenchyme de l'ébauche proventriculaire.

Les différentes ébauches sont prélevées sur des embryons de Poulet de 5 jours. La technique employée pour ces associations hétérologues est celle que nous avons précédemment mise au point pour les associations homologues. Après dissociation par la trypsine, les éléments sont réassociés par passage de 12 h sur un milieu de culture et greffés sur la membrane chorio-allantoïdienne d'un embryon de Poulet de 7 jours. Le milieu de culture employé est un milieu standard [3], enrichi de sérum de Cheval et sur lequel une membrane vitelline a été étalée [4]. La durée de la greffe est de 4 à 8 jours.

Résultats. — A. *Association de l'uretère avec le mésenchyme de l'ébauche pulmonaire.* — Dans ce mésenchyme, dont la trame est plus lâche en greffe chorio-allantoïdienne que dans l'ébauche normale, l'uretère forme un

tube élargi, et présente des ramifications peu nombreuses et irrégulières. Il conserve sa structure d'épithélium simple, cylindrique, bien qu'en certains endroits où le mésenchyme est plus dense, il tende à devenir pseudostratifié.

De plus, après 4 jours de greffe, on observe, dans plus de la moitié des cas, la différenciation d'un îlot de tubules induits dans le mésenchyme par l'uretère. Ces tubules, toujours groupés en un îlot sans lien étroit avec l'uretère, ont l'aspect de tubules néphrétiques un peu atypiques, mais on observe cependant des glomérules (*fig.* 1).

B. *Association de l'uretère avec le mésenchyme de l'intestin postérieur* (segment compris entre l'ombilic et le cloaque). — Ce mésenchyme est formé de couches musculaires concentriques qui limitent une zone plus interne de petites cellules étoilées. Après 4 et 8 jours de greffe, on constate un épaississement important de l'épithélium urétéral qui a acquis une structure pseudostratifiée. Les cellules épithéliales se chevauchent les unes les autres de façon à former plusieurs rangs de noyaux. Des cellules mésenchymateuses sont comprimées contre l'épithélium et forment une couche cellulaire de coloration très dense. Par endroits, l'épithélium pseudostratifié forme des anses doublées d'un mésenchyme très compact. On observe de nombreuses mitoses tant dans le mésenchyme que dans l'épithélium (*fig.* 2). Nous n'avons jamais observé d'induction de tubules sécréteurs dans le mésenchyme de l'intestin postérieur.

C. *Association de l'uretère avec du mésenchyme de l'ébauche proventriculaire.* — Au contact de ce mésenchyme, l'uretère subit également une pseudostratification marquée. Ce tube épais et large se ramifie parfois et forme de nombreuses anses. Il est doublé d'une couche très dense de mésenchyme.

Dans quelques cas, nous constatons l'induction d'un groupe de tubules sécréteurs avec glomérules dans le mésenchyme de l'ébauche proventriculaire.

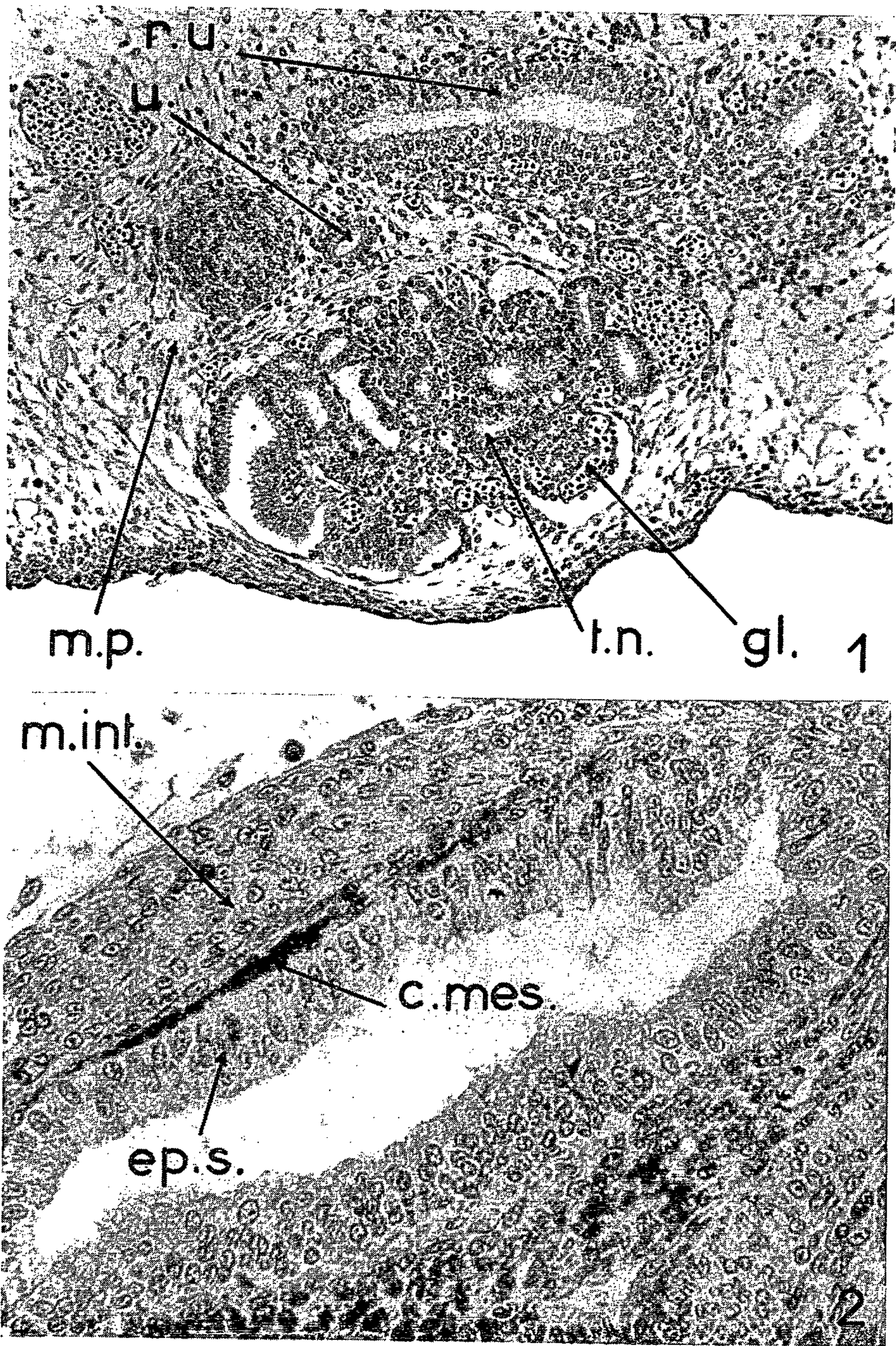
En conclusion, ces expériences démontrent le rôle actif du mésenchyme dans le maintien de la structure et la ramification de l'épithélium urétéral. Cette structure épithéliale peut être modifiée au contact de différents

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Association hétérologue de l'uretère et du mésenchyme de l'ébauche pulmonaire; induction de tubules sécréteurs avec glomérules dans le mésenchyme. 4 jours de greffe. (G × 180.)

Fig. 2. — Association de l'uretère avec le mésenchyme de l'ébauche intestinale : structure pseudostratifiée de l'uretère. 4 jours de greffe. (G × 450.)

c. mes., condensations mésenchymateuses; ep. s., épithélium pseudostratifié; gl., glomérule; m. int., mésenchyme de l'ébauche intestinale; m. pr., mésenchyme de l'ébauche proventriculaire; r. u., ramification urétérale; u., uretère; t. n., tubules néphrétiques.


r.u
u.
m.p.
t.n.
gl.
1
m.int.
c.mes.
ep.s.
2

mésenchymes. Ceci confirme les résultats de Mac Loughlin ([5]) et de Sigot ([6]). L'uretère, en association hétérologue, tend à prendre l'aspect des épithéliums qui se trouvent normalement en contact avec les mésenchymes qu'on lui associe.

De plus, la compétence à former des tubules sécréteurs néphrétiques, en présence de l'uretère, n'est pas limitée aux mésenchymes méso- et métanéphrétique. Cette propriété se manifeste également dans les mésenchymes pulmonaire et proventriculaire lorsque ceux-ci sont mis en présence de l'uretère.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

([1]) *Arch. Anat. microsc. Morph. exp.*, 50, 1961, p. 299-308.
([2]) C. Grobstein, *J. exp. Zool.*, 130, 1955, p. 319-340.
([3]) Et. Wolff et K. Haffen, *Texas Repts, Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463-472.
([4]) Et. Wolff et Em. Wolff, *J. Embr. and exp. Morph.*, 9, 1961, p. 678-690.
([5]) C. B. Mac Loughlin, *Path. Biol.*, 9, 1961, p. 905-910.
([6]) M. Sigot, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4970.

(*Collège de France*
et *Institut d'Embryologie et de Tératologie expérimentales*
du C. N. R. S., Paris.)

PHYSIOLOGIE. — *Le mécanisme de la dépolarisation du muscle squelettique de Grenouille en milieux privés d'ions calcium.* Note (*) de Mme **Micheline Josse** (1), transmise par M. Frédéric Bremer.

La dépolarisation des fibres musculaires striées de Grenouille, observée en solution de Ringer dépourvue de calcium, a été étudiée en modifiant la concentration des ions sodium, potassium et chlore dans le milieu extérieur. La diminution de polarisation membranaire est fonction de la concentration extracellulaire du sodium et du potassium, mais semble indépendante de la présence de chlore. Les résultats suggèrent que la chute du potentiel de repos du muscle squelettique privé de calcium résulte essentiellement d'une augmentation de la perméabilité membranaire aux ions sodium.

On sait que la privation de calcium dans le milieu extracellulaire provoque, chez le Bratracien, la dépolarisation des fibres nerveuses myélinisées [(2), (3)] et des fibres musculaires striées [(4), (5)]. Dans le cas du nerf de Grenouille, la chute du potentiel de repos en solution de Ringer dépourvue de calcium a été attribuée essentiellement à une augmentation de la perméabilité membranaire aux ions sodium [(2), (3)]. En revanche, le déterminisme de la dépolarisation nettement plus importante, observée dans ces conditions expérimentales chez le muscle squelettique, n'a pas été clairement élucidé.

Nous nous sommes proposé de vérifier si la diminution du potentiel de repos des fibres musculaires striées, en milieu privé de calcium, pouvait résulter d'une variation de perméabilité membranaire aux ions alcalins ou au chlore. Les expériences ont été effectuées sur le muscle sartorius isolé de *Rana temporaria*, soumis à une irrigation continue de liquide de Ringer ($NaCl$, 112 mM; $KHCO_3$, 2 mM; $CaCl_2$, 1,8 mM; contenant 0,01 mM de *d*-tubocurarine) ou de solutions modifiées. La polarisation membranaire des fibres musculaires a été mesurée à l'aide de microélectrodes intracellulaires et d'un amplificateur électrométrique.

Nous avons initialement confirmé que le potentiel de repos des fibres musculaires, soumises à une solution de Ringer privée de calcium, décroît progressivement; la dépolarisation atteint 25 à 40 mV [moyenne : 32,4 mV $\pm$ 1,9 (6)] après les 45 premières minutes de traitement, et évolue ensuite plus lentement.

Dans une deuxième série d'expériences, la concentration du sodium dans le milieu a été diminuée en remplaçant partiellement ou totalement le NaCl par du chlorhydrate de guanidine. L'amplitude de la dépolarisation, provoquée dans ces conditions par la suppression ultérieure du calcium, est proportionnellement réduite. En effet, la chute du potentiel de repos atteint une valeur moyenne de 32,4 $\pm$ 2,2, 27,1 $\pm$ 2,6, 22 $\pm$ 2,8, 17,1 $\pm$ 2,5 ou 8,2 $\pm$ 1,9 mV lorsque la solution contient respectivement 112, 84, 56, 28 ou 0 mM de NaCl. Ce résultat suggère nettement l'inter-

vention des ions sodium dans le mécanisme de la dépolarisation observée en absence de calcium. Toutefois, lorsque le sodium du milieu est totalement remplacé par de la choline, il s'avère que la privation ultérieure de calcium exerce encore un effet dépolarisant appréciable (moyenne : $30{,}7\,\text{mV} \pm 1{,}7$).

Dans d'autres essais, la privation de calcium dans le liquide de Ringer a été précédée d'une dépolarisation obtenue par augmentation de la concentration des ions potassium, la teneur en ions sodium étant maintenue normale. La dépolarisation membranaire provoquée par l'absence de calcium est nettement réduite lorsque l'enrichissement en potassium, et partant la dépolarisation initiale, sont suffisamment marqués. En effet, l'abaissement du potentiel de repos atteint une valeur moyenne de $24{,}7 \pm 1$, $12{,}4 \pm 1{,}3$ ou $5{,}3 \pm 1\,\text{mV}$, selon que la concentration du potassium dans la solution est portée respectivement à 5, 10 ou 20 mM. Par ailleurs, la suppression du potassium dans le milieu externe augmente notablement la dépolarisation provoquée par l'absence de calcium (moyenne : $47\,\text{mV} \pm 1{,}8$).

Quant à la suppression du chlore dans le milieu, effectuée par substitution d'ions acétate, elle ne semble pas affecter de façon significative l'amplitude de la dépolarisation observée en absence de calcium (moyenne : $34{,}4\,\text{mV} \pm 2{,}6$).

Nos différents résultats peuvent être interprétés dans le cadre de la théorie ionique du potentiel de repos si l'on admet, ainsi que le suggèrent Kimizuka et Koketsu [7], que la privation de calcium augmente de façon prépondérante la perméabilité de la membrane musculaire aux ions sodium tout en diminuant sa perméabilité aux ions potassium. En effet, l'équation proposée par Hodgkin et Katz [8] :

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{P_K (K)_i + P_{Na} (Na)_i + P_{Cl} (Cl)_e}{P_K (K)_e + P_{Na} (Na)_e + P_{Cl} (Cl)_i}$$

indique qu'en milieu physiologique normal, une augmentation de la perméabilité aux ions sodium (P_{Na}) provoque une diminution du potentiel de repos. A l'opposé, un même accroissement de P_{Na} en milieu totalement dépourvu de sodium devrait déterminer une hyperpolarisation en raison de l'inversion du gradient membranaire de ces cations. La faible dépolarisation résiduelle, que nous observons néanmoins en solution de guanidine dépourvue de sodium, pourrait s'expliquer par un transfert de charges positives à travers la membrane, résultant d'une entrée accrue des cations substitués aux ions alcalins. Cette hypothèse impliquerait que la membrane de la fibre musculaire striée, comme celle du nœud de Ranvier de la fibre myélinisée de Grenouille [9], présente au repos une perméabilité non négligeable à la guanidine, et que cette perméabilité est augmentée par la privation de calcium dans le milieu. Par ailleurs, on sait que la membrane musculaire présente une perméabilité appréciable aux ions choline [10];

on peut suggérer que la privation de calcium accroît notablement cette perméabilité, déterminant ainsi la dépolarisation marquée observée en solution de choline malgré l'absence de sodium extérieur [*cf.* [11], [12]].

En milieu sodique normal, l'augmentation de P_{Na} par privation de calcium devrait exercer un effet dépolarisant proportionnel à l'importance de la contribution des ions sodium à l'établissement de la polarisation membranaire. Or, l'équation de Hodgkin et Katz [8] implique que cette contribution est augmentée lorsque la concentration du potassium extérieur est faible. Nos résultats concernant l'effet de la réduction du potassium sur l'amplitude de la dépolarisation hypocalcique sont donc en accord avec l'hypothèse ionique. D'autre part, si la privation de calcium provoque également la diminution de P_K postulée par Kimizuka et Koketsu [7], cette action contribuerait à éloigner le potentiel membranaire du potentiel d'équilibre des ions potassium, et partant, à accentuer l'influence dépolarisante des ions sodium. En revanche, lorsque la concentration externe du potassium est augmentée, la valeur du potentiel de repos est plus largement dépendante de ces ions et se rapproche de celle de leur potentiel d'équilibre. On peut donc s'attendre, dans ces conditions expérimentales, à ce que l'effet dépolarisant d'une augmentation donnée de P_{Na} provoquée par privation de calcium soit nettement réduit.

Il ne semble pas qu'une modification de la perméabilité membranaire aux ions chlore intervienne dans le déterminisme des effets observés.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) Aspirant du Fonds National de la Recherche scientifique.

(2) R. Stämpfli et K. Nishie, *Helv. Physiol. et Pharmacol. Acta*, 14, 1956, p. 93.
(3) H. Schmidt, *Pflüg. Arch.*, 271, 1960, p. 634.
(4) A. R. Mc Intyre, P. Young et F. Ware, *Fed. Proc.*, 15, 1956, p. 458.
(5) N. Ishiko et M. Sato, *Jap. J. Physiol.*, 7, 1957, p. 51.
(6) Erreur standard.
(7) H. Kimizuka et K. Koketsu, *J. Gen. Physiol.*, 47, 1963, p. 379.
(8) A. L. Hodgkin et B. Katz, *J. Physiol.*, 108, 1949, p. 37.
(9) H. C. Lüttgau, *Pflüg. Arch.*, 267, 1958, p. 331.
(10) E. H. Renkin, *J. Gen. Physiol.*, 44, 1961, p. 1159.
(11) B. A. Curtis, *J. Physiol.*, 166, 1963, p. 75.
(12) D. J. Jenden et J. F. Reger, *J. Physiol.*, 169, 1963, p. 337.

(*Laboratoire de Neurophysiologie,
Faculté des Sciences, Université de Bruxelles.*)

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Effet de groupe et température dans la croissance d'un Insecte* : Gryllus bimaculatus (*Orthoptères, Gryllides*). Note (*) de Mme Suzel Fuzeau-Braesch et Mlle Anne-Marie Ros, présentée par M. Jean Roche.

Le présent travail montre que chez *Gryllus bimaculatus*, insecte pour lequel l'*effet de groupe* se manifeste par de nombreux critères, l'accélération du développement par le groupement n'est pas fixe mais fonction de la température entre 20 et 32°, et s'inverse à partir de 34°.

En outre, il conduit à admettre la possibilité d'une accélération maximale de croissance chez les insectes groupés vers 30° et d'un ralentissement optimal chez les isolés à 22°, constituant un « *régime d'hiver de croissance* ».

En règle générale, *l'effet de groupe* a pour conséquence une accélération de la croissance [(1), (2)]. Deux limites ont jusqu'à présent été trouvées à cette accélération, la première dans la densité trop forte du groupement chez *Zonocerus* (3), la seconde dans la jeunesse de la mère dont sont issus les insectes *Gryllus domesticus* (4). Des analyses systématiques restent à faire pour rechercher l'interaction d'autres facteurs avec le groupement. Il nous a paru opportun d'effectuer l'étude de l'action relative de ces deux facteurs *convergents* : groupement et température.

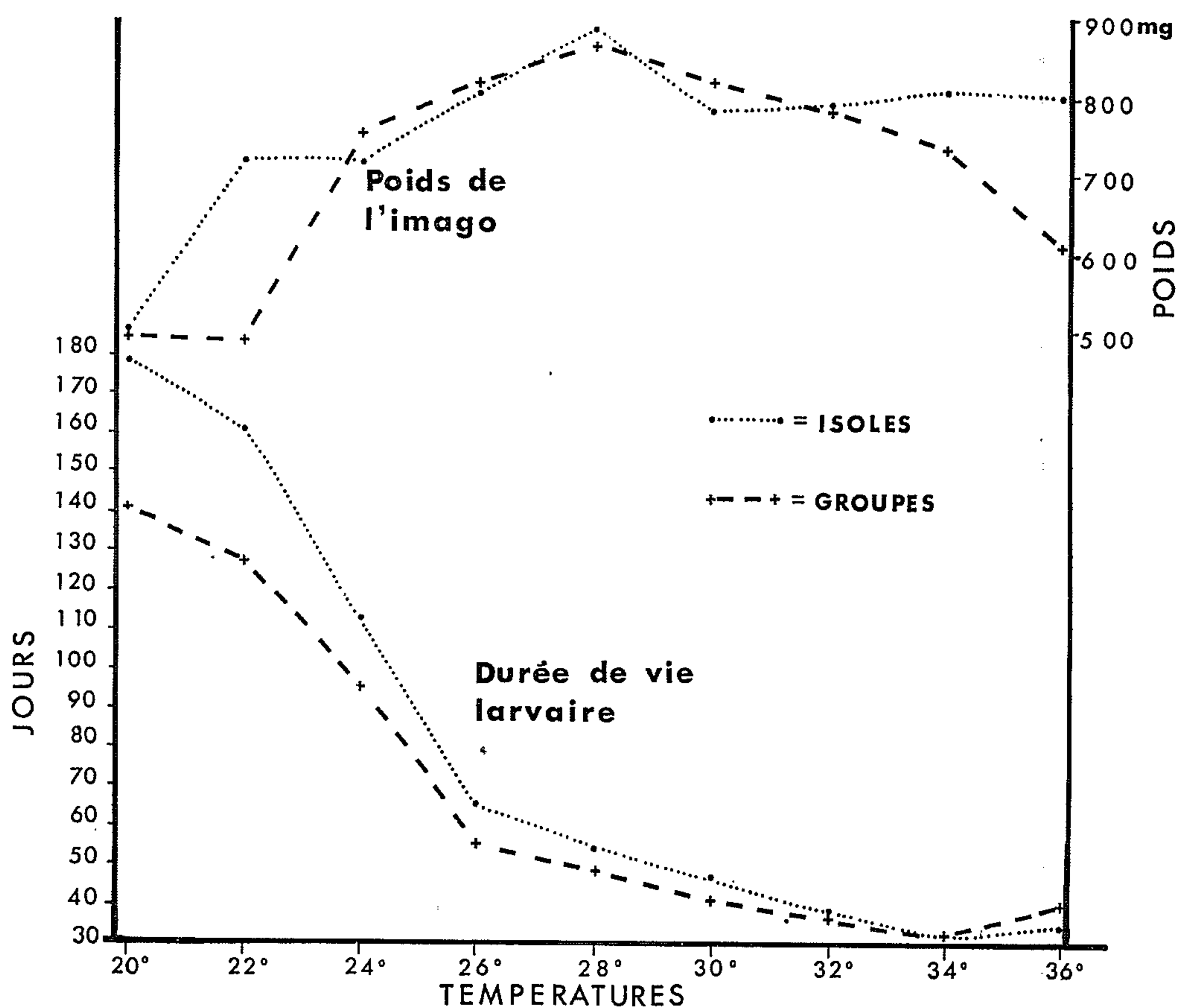
L'insecte utilisé, *Gryllus bimaculatus* manifeste d'importants effets de groupe que nous avons décrits à maintes reprises [(5), (6), (7)]. Quant à sa croissance, elle n'est connue que par une étude réalisée sans considération pour le mode de vie (8).

Méthode. — Les grillons sont pesés quotidiennement de leur naissance à la mue imaginale, la dernière pesée effectuée le jour suivant cette mue. Cinq grillons isolés sont suivis individuellement; 10 autres prélevés au hasard dans un lot de 50 groupés sont pesés ensemble, pour chaque température envisagée. La dernière pesée est effectuée sur 10 isolés.

Les insectes sont maintenus dans des enceintes conditionnées à 0,1°C près, de 2 en 2° entre 16 et 36°C. L'éclairage est faible et continu (*voir* méthode d'élevage habituelle (6)).

Température (°C).	Durée de vie larvaire.			Poids de l'imago.			Rapport $\frac{\text{Poids}}{\text{Temps}}$.		
	Isolés.	Groupés.	I.-G.	Isolés.	Groupés.	I.-G.	Isolés.	Groupés.	I.-G.
20...	179,0	142,0	+37	495	502	— 7	2	3	—1
22...	161,8	128,7	+33,1	719	490	+229	4	3	+1
24...	112,2	95,8	+16,4	719	750	— 31	6	7	—1
26...	66,3	56,5	+ 9,8	806	811	— 5	13	14	—1
28...	54,2	50,2	+ 4	880	866	+ 14	16	17	—1
30...	47,8	42,8	+ 5	781	823	— 42	16	19	—3
32...	37,6	36,0	+ 1,6	798	780	+ 18	21	21	0
34...	32,8	32,6	+ 0,2	813	741	+ 72	24	22	+2
36...	33,5	38,5	— 5	801	622	+179	23	16	+7

RÉSULTATS. — 1° *Durée de la croissance larvaire.* — Huit stades larvaires se succèdent et non cinq ([8]) avant la mue imaginale. Le développement normal complet n'est possible qu'à partir de 20°C. Au-delà de 20°, jusqu'à 34°, la croissance est accélérée par l'élévation de température. Tous les stades y sont sensibles, le premier dure, chez les isolés 14,5 jours à 20°, 3 jours à 34°. A partir de 34°, la croissance n'est plus accélérée; à 36° elle est ralentie, mais seulement après le quatrième stade.



Durées de vie larvaire et poids de l'imago chez *Gryllus bimaculatus* élevé à différentes températures.

De 20 à 32° un décalage net s'instaure entre les deux modes de vie : *les groupés croissent plus vite que les isolés.* Le décalage s'accentue au cours de la vie larvaire et aboutit à des adultes d'âges fort différents; il n'est pas uniforme pour l'ensemble des températures mais varie beaucoup : de 37 jours à 20° à 3 jours pour 32°. A 34°, la différence s'annule pratiquement, puis pour 36°, le phénomène s'inverse : *les isolés croissent plus vite que les groupés.*

La variabilité dans la durée de vie larvaire présente une valeur minimale pour les groupés à 34° et pour les isolés à 32° : les 10 grillons atteignent l'état adulte en 6 jours, tandis que l'amplitude de la mue imaginale est de

10 à 30 jours pour les autres lots. Seul le lot d'isolés à la température de 22° fait exception avec 7 jours contre 21 pour les groupés de la même température. Cette exception est remarquable : elle voisine avec une forte variabilité de 26 jours à 24° et 30 jours pour 20°.

2° *Poids.* — Les poids des animaux groupés diffèrent de ceux des isolés. A 20°, les grillons sont très petits et leur poids est de l'ordre de 500 mg, qu'ils vivent ou non en groupe. Dès 22° apparaît une différence : les groupés demeurent très petits, les isolés atteignent 700 mg. A 24°, les groupés rejoignent les isolés. De 24 à 32°, les poids de tous restent entre 700 et 900 mg, avec de faibles dominances pour l'un ou l'autre mode de vie, mais un optimum pour une commune valeur de la température (28°) à laquelle les groupés sont cependant toujours plus petits que les groupés.

Au-dessus de 32°, on retrouve une grande différence de poids : les isolés demeurent à peu près du même poids tandis que les groupés accusent, pour 34 et 36° une forte décroissance.

3° *Évolution poids-temps.* — L'évolution poids-temps est exprimée d'une part numériquement par les valeurs du rapport P/T du tableau (exprimant la synthèse globale quotidienne ou taux de croissance), et d'autre part, par la comparaison des courbes de la figure 1.

On peut distinguer :

a. une zone de températures inférieures à 26° caractérisée par un fort décalage entre groupés et isolés dans le temps de vie larvaire, et jusqu'à 24° dans le poids imaginal;

b. entre 26 et 30°, les isolés croissent toujours plus lentement que les groupés, leur poids n'est pas très différent de telle sorte que le rapport P/T est toujours inférieur chez les isolés;

c. de 32 à 34°, les différences de temps de croissance s'annulent mais les groupés deviennent plus légers, ce qui rend le rapport P/T des isolés égal ou supérieur à celui des groupés;

d. à 36°, une inversion se produit dans le temps de croissance : les isolés sont les plus rapides bien qu'en valeur absolue, les isolés comme les groupés voient s'allonger leur vie larvaire. Le poids des groupés subit une forte décroissance.

Tout se passe comme si l'*isolement possédait un effet protecteur — ou le groupement un effet sensibilisateur, aux températures extrêmes.*

4° *Signification écologique.* — Dans la nature, le grillon de cette espèce se rencontre à l'état larvaire autour du bassin méditerranéen du printemps au mois de juillet. Dans le nord de son habitat, sur la côte française où il vit dispersé, son régime de croissance doit être proche de celui de l'isolé. Pour les régions plus chaudes où on le trouve localement en plus grande densité (Corse, Tunisie), sa croissance doit se trouver accélérée à la fois par la chaleur et par le groupement, sans toutefois que les conditions paraissent permettre le développement de plusieurs générations par an. Par contre, il serait intéressant de rechercher si les pullulations prédatrices

signalées en Moyen et Extrême-Orient ([8]) ne correspondraient pas à une accélération maximale aboutissant à la succession de plusieurs générations par an. De trop fortes chaleurs, par contre, rendent le groupement défavorable : une telle limitation serait à vérifier dans certaines régions d'Afrique au-delà du Sahara.

Un autre aspect écologique intéressant est à souligner pour la zone des températures inférieures à 26°. Il est curieux de constater que seul l'isolement est capable de fournir des grillons lourds (plus de 700 mg) à 22° tandis que les groupés à cette température ne parviennent qu'à un poids très inférieur (500 mg). C'est également pour ces conditions (isolement à 22°) qu'on observe une très faible variabilité dans le temps de croissance larvaire, indice d'un net préférendum biologique. Ne s'agit-il pas là d'un « *régime d'hiver de croissance* », ne pouvant s'instaurer qu'en isolement? L'hibernation de cette espèce n'étant pas connue, l'hypothèse est à retenir : en France, elle est en accord avec l'époque de ponte (juillet-septembre). Le phénomène constituerait une originale synchronisation biologique avec le climat, distincte, non seulement, de l'état bien connu de *diapause* proprement dite, mais aussi, en raison de son incompatibilité avec le groupement, qualitativement distincte des simples ralentissements de croissance obtenus par le froid chez tous les insectes.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

([1]) P.-P. GRASSÉ, *Experientia*, 2, 1946, p. 77-82.
([2]) R. CHAUVIN, *Symp. Soc. Anim. Paris*, 1950, p. 81-90.
([3]) M. VUILLAUME, *Vie et Milieu*, 6, 1955, p. 161-193.
([4]) R. CHAUVIN, *J. Ins. phys.*, 2, 1958, p. 235-248.
([5]) S. FUZEAU-BRAESCH, *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 755.
([6]) S. FUZEAU-BRAESCH, *Bull. Biol. Fr.-Belg.*, 94, 1960, p. 527-627.
([7]) S. FUZEAU-BRAESCH, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1577.
([8]) E. RIVNAY, et M. ZIV, *Bull. Entom. Res.*, 54, 1963, p. 37-43.

(*Laboratoire de Zoologie,*
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Régénération postérieure en milieu humide et activité neurosécrétrice de la chaîne nerveuse chez* Eophila pyrenaica (*Oligochètes* Lumbricidæ). Note (*) de MM. **Christian Juberthie** et **Milan Meštrov**, transmise par M. Albert Vandel.

Des tronçons d'*Eophila pyrenaica* ne renfermant que des ganglions de la chaîne nerveuse régénèrent postérieurement en milieu humide, contrairement aux vers pourvus des segments et des centres nerveux antérieurs. La régénération postérieure s'accompagne de modifications du nombre et de l'activité de certaines cellules neurosécrétrices et de l'acquisition d'une forte activité sécrétrice par les cellules de la neuroglie de la chaîne.

Nous avons montré que la régénération postérieure d'*Eophila pyrenaica* se fait en milieu sec chez des vers enroulés dans des logettes, et qu'elle est inhibée chez des vers maintenus dans un milieu riche en eau (1).

Il convient maintenant de chercher à reconnaître les ganglions nerveux qui sont en relation avec l'inhibition de la régénération postérieure, et ceux qui sont nécessaires à cette régénération. Chez les espèces amphodynames, *Eophila dollfusi* (2) et *Allolobophora icterica* (3), l'ablation du cerveau permet, en effet, à la régénération postérieure de s'effectuer en milieu humide, et chez la dernière de ces deux espèces la régénération caudale s'effectue d'autant mieux que l'ablation des centres nerveux antérieurs est plus importante. D'autre part, certains auteurs ont tenté de relier l'activité neurosécrétrice et la régénération postérieure; chez *Eiseniella tetraedra* f. *typica*, espèce homodyname, la régénération postérieure semble sous la dépendance des neurosécrétions du ganglion sous-œsophagien (4); chez les espèces étudiées par Hubl (5), le cerveau et le ganglion sous-œsophagien seraient indispensables à la régénération caudale, mais il faut remarquer que pour l'une de ces espèces, *Eisenia fœtida*, Gates (6) a obtenu des régénérats postérieurs à partir de vers amputés simultanément d'un grand nombre de segments antérieurs et postérieurs et dépourvus, de ce fait, de cerveau et de ganglion sous-œsophagien.

1. Régénération postérieure en milieu humide après amputations simultanées antérieure et postérieure, a différents niveaux. — Cent *Eophila pyrenaica*, pourvus d'un clitellum bien développé, sont répartis en cinq séries et amputés de 3, 4 ou 5, 7, 33 ou 34, 69 ou 70 segments antérieurs; simultanément, la moitié des vers des trois premières séries sont amputés au niveau du 40e segment après le clitellum et les autres au niveau du 20e segment avant le pygidium. Après amputation, les tronçons de vers sont mis dans des sédiments argileux maintenus très humides, sauf pour la moitié des vers de la dernière série, qui sont placés sur des sédiments soumis à une dessiccation ménagée.

Résultats. — 1° 70 à 80 % des animaux amputés simultanément des 20 derniers segments et de 69-70, 33-34 ou 7 segments antérieurs présentent un régénérat postérieur, que le milieu soit sec ou humide. Les trois-quarts de ces régénérats sont formés d'un nombre de segments supérieur à celui qui a été enlevé; deux mois après l'amputation, ils ont, en effet, de 25 à 95 segments.

2° 30 % des vers amputés simultanément des 20 derniers segments et des 4 ou 5 segments les plus antérieurs montrent un régénérat caudal, le plus souvent hypermérique.

3° 25 % seulement des vers amputés des trois premiers segments, dépourvus de ce fait de cerveau, présentent un régénérat caudal, mais avec un retard important par rapport aux vers privés d'un nombre élevé de segments antérieurs.

Les résultats sont identiques chez les vers amputés postérieurement au niveau du 40e segment après le clitellum. Les tronçons de vers deviennent immobiles, s'enroulent en peloton et vident leur tube digestif avant de régénérer.

Conclusions. — L'inhibition de la régénération postérieure en milieu humide est donc liée à la présence des segments antérieurs. Des ablations spécifiques sont en cours pour préciser les centres nerveux qui sont responsables de cette inhibition.

Le cerveau et le ganglion sous-œsophagien ne sont pas nécessaires à la régénération caudale; ce résultat est identique à celui qui a été obtenu chez *Allolobophora icterica* ([3]), autre espèce à diapause.

La présence de la chaîne nerveuse est, en revanche, suffisante pour que la régénération postérieure se produise. Le nombre de segments nécessaires à la régénération postérieure n'est pas très élevé; des tronçons de 40 segments régénèrent, en effet, régulièrement et des régénérats hypermériques peuvent apparaître sur des tronçons de 25 segments. La régénération s'effectue à partir de segments banaux, dépourvus de tous les organes qui caractérisent les 30 premiers segments.

2. Neurosécrétion dans la chaîne nerveuse pendant la régénération caudale. — Les ganglions de la chaîne nerveuse situés près du niveau de l'amputation favorisent la régénération et un rôle activateur ou trophique est attribué à la chaîne nerveuse dans ce processus [([7]), ([8])]; on peut donc envisager que la chaîne nerveuse intervient par le produit de sécrétion de ses cellules neurosécrétrices.

Des *E. pyrenaica* entiers, mûrs, actifs, et des vers amputés simultanément des 70 premiers et des 20 derniers segments ont été fixés au mélange de Helly. Les tronçons de vers ont été fixés 1, 2, 5, 10, 20, 23, et 26 jours après les amputations; un petit régénérat apparaît du 20e au 23e jour, et un régénérat d'une vingtaine de segments est présent le 26e jour. Les coupes ont été colorées par la fuchsine-paraldéhyde, et par le bleu Alcian à pH 2,5 hémalun-phloxine.

a. Vers actifs. — Les 40 à 50 ganglions de la chaîne nerveuse, compris entre le 40e segment après le clitellum et le 20e segment avant le pygidium, renferment, en moyenne, une douzaine de cellules neurosécrétrices. En général, un ganglion renferme de chaque côté quatre groupes de cellules neurosécrétrices caractérisés par leur position, et, pour trois d'entre eux, par les propriétés tinctoriales des cellules qui les composent :

— un groupe antérieur composé de deux ou trois cellules colorées en bleu ciel par le bleu Alcian. Ces cellules, médio-ventrales, latéro-ventrales ou latérales, sont localisées entre le nerf segmentaire antérieur et le premier nerf segmentaire postérieur, plutôt dans la moitié antérieure de cette région; elles sont petites, piriformes ou lobées, et leur cytoplasme, faiblement basophile, se colore uniformément par les colorants du produit de neurosécrétion;

— un groupe latéral renfermant une seule cellule à sécrétion granuleuse colorée en bleu noir par le bleu Alcian. Cette cellule, localisée en avant du premier nerf postérieur, est assez grosse, trapézoïde ou triangulaire; son cytoplasme renferme des granules ou des plages granuleuses qui se colorent intensément en bleu noir par le bleu Alcian; son axone pénètre dans la face latérale du neuropile ganglionnaire;

— un groupe postérieur formé d'une grosse cellule phloxinophile situé à la racine du deuxième nerf postérieur. Cette cellule, allongée ou lobée, semble envoyer un axone dans le nerf segmentaire à partir d'un lobe cytoplasmique inclus dans la racine de ce nerf, et un axone dans le neuropile ganglionnaire. La coloration du cytoplasme varie du rose ou du rose violacé au violet pourpre, après coloration au bleu Alcian-hémalun-phloxine;

— un groupe postérieur ventral situé au niveau des nerfs postérieurs, et composé en moyenne de deux cellules se colorant en bleu clair par le bleu Alcian. L'une de ces cellules est petite, piriforme ou lobée, l'autre est grosse et située un peu en arrière des nerfs postérieurs; il peut y avoir parfois une cellule latérale.

Les cellules de remplacement sont peu nombreuses, et les cellules de la neuroglie ont un cytoplasme réduit, pratiquement chromophobe.

b. Tronçons de vers. — La formation d'un régénérat caudal s'accompagne dans les dix derniers segments environ de modifications de certaines cellules neurosécrétrices et de certaines cellules de la neuroglie. Ces modifications apparaissent progressivement et s'amplifient d'avant en arrière dans un petit nombre de ganglions précédant les dix derniers. Elles sont absentes dans les ganglions qui suivent la section antérieure, au niveau de laquelle aucun régénérat ne se forme.

Dans les dix derniers ganglions environ, on observe :

une augmentation du nombre des cellules neurosécrétrices bleu clair du groupe antérieur et du groupe postérieur;

une diminution du volume des cellules phloxinophiles, et une perte de leur affinité pour la phloxine;

une augmentation du volume du cytoplasme des cellules de la neuroglie; au moment de l'apparition du régénérat et pendant sa différenciation, ces cellules présentent un abondant cytoplasme étoilé, entourant la base des fibres neurogliques, et coloré en bleu vert par le bleu Alcian.

Il faut noter, de plus :

l'apparition de flaques de produit de neurosécrétion dans le premier et le dernier ganglion, au niveau des sections; l'accumulation postérieure disparaît lors de la différenciation du régénérat;

une multiplication des cellules de remplacement, qui forment quatre massifs, deux antérieurs et deux postérieurs, dans chaque ganglion, puis leur migration vers la chaîne en cours de régénération;

l'apparition de granules de sécrétion et de vacuoles dans certains neurones banaux.

3. Conclusions. — La régénération caudale s'accompagne de modifications de la chaîne nerveuse (augmentation du nombre de certaines cellules neurosécrétrices, accumulation du produit de neurosécrétion, multiplication et migration des cellules de remplacement) semblables à celles décrites dans la régénération antérieure du système nerveux (9). Le trait le plus original est l'acquisition d'une forte activité sécrétrice par les cellules de la neuroglie. Le rôle trophique de la chaîne nerveuse dans la régénération peut donc provenir des substances sécrétées par certaines des cellules qui présentent des modifications de leur activité.

Chez *E. pyrenaica*, la régénération postérieure est donc sous la dépendance de la chaîne nerveuse et des sécrétions d'un petit nombre de ganglions proches de la section postérieure; les centres nerveux antérieurs, par contre, ont vraisemblablement un rôle dans l'inhibition de la régénération.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) C. Juberthie et M. Mestrov, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2911.
(2) A. Galissian, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1158.
(3) M. Saussay, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1363.
(4) J. Michon, J. Maissiat et A. Angevain, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1248.
(5) H. Hubl, *Arch. Entw.*, 149, 1956, p. 73-87.
(6) G. E. Gates, *Biol. Bull. W. H.*, 99, 1950, p. 425-438.
(7) I. K. Kawakami, *Jap. Journ. Zool.*, 13, n° 1, 1961, p. 141-164.
(8) M. Avel, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 86, n° 5, 1961, p. 464-482.
(9) H. Herlant-Meewis, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 95, n° 4, 1961, p. 695-728.

(*Laboratoire souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les enzymes protéolytiques et les phosphatases au cours de la régénération de fragments de Planaires.* Note (*) de MM. **Francesco Autuori** et **Mario Buongiorno Nardelli**, **André Gabriel** (*), présentée par M. Étienne Wolff.

L'aspect biochimique de la régénération de fragments de Planaires a été étudié d'après les variations d'activité de diverses enzymes : protéinases acides, dipeptidases, phosphatases acides et alcalines. L'activité des protéinases et des phosphatases acides augmente dans les premières 48 h de régénération alors que celle des dipeptidases et des phosphatases alcalines est surtout importante au moment de la différenciation des tissus. L'intensité de l'activité enzymatique est liée à l'état physiologique de la Planaire.

L'étude cytochimique de la régénération des Planaires [Th. Lender et A. Gabriel ([1])], a montré que certaines cellules, les néoblastes, sont riches en acides nucléiques. On sait que ces derniers jouent un rôle dans la synthèse protéique [J. Brachet ([2])]. D'autre part, il est permis de penser [E. Urbani ([3])] que les enzymes protéolytiques participent à cette synthèse : les protéinases sont capables d'hydrolyser les protéines de poids moléculaire élevé, alors que les dipeptidases semblent plus étroitement liées à la synthèse des protéines spécifiques. D'autres enzymes sont en relation avec le métabolisme protéique, en particulier les phosphatases acides et alcalines.

Le comportement de ces enzymes a déjà été analysé au cours de la régénération de la région caudale de *Polycelis nigra* [Urbani et coll. ([4])] et de *Dugesia lugubris* [L. Bellini et A. Magni Polzonetti ([5])].

Il nous a paru intéressant de reprendre l'étude biochimique de la régénération en utilisant des fragments de taille constante et pris à des niveaux différents.

Nous avons prélevé des disques d'environ 1,5 mm de diamètre, soit dans la région antérieure en arrière des yeux, soit dans la région caudale de *Dugesia gonocephala* et les avons mis à régénérer pendant un temps variable. Les yeux apparaissent normalement après 7 jours de régénération.

Dans une première série d'expériences les prélèvements ont été effectués sur des animaux nourris depuis peu. Dans le second cas les animaux étaient à jeun depuis 5 à 6 semaines.

Les dosages d'enzymes ont été faits suivant les techniques utilisées pour les autres espèces de Planaires [Urbani et coll. ([4]), Bellini et Magni Polzonetti ([5])]. Ils ont été réalisés sur des homogénats de cinq disques pris au même niveau et au même stade de régénération et mis dans 0,5 ml d'eau distillée.

L'alanylglycine à pH 7,2 a servi de substrat pour l'étude des dipeptidases, après une incubation de 30 mn à 39°. L'activité protéinasique a été déterminée en milieu acide (pH 4,9) avec la caséine comme substrat après une incubation de 2 h à 39°.

Pour les phosphatases nous avons utilisé comme substrat, le β-glycérophosphate. Pour les phosphatases acides le milieu est tamponné à l'acétate de sodium à pH 4,8 avec une incubation de 2 h à 39°. Pour les phosphatases alcalines le milieu est tamponné au véronal sodique à pH 9,6 avec une incubation de 24 h à 4°.

L'activité enzymatique, pour chaque type d'enzyme, a été rapportée à la quantité de protéines contenues dans une fraction aliquote de l'homogénat, l'épaisseur des disques n'étant pas forcément constante d'une Planaire à l'autre.

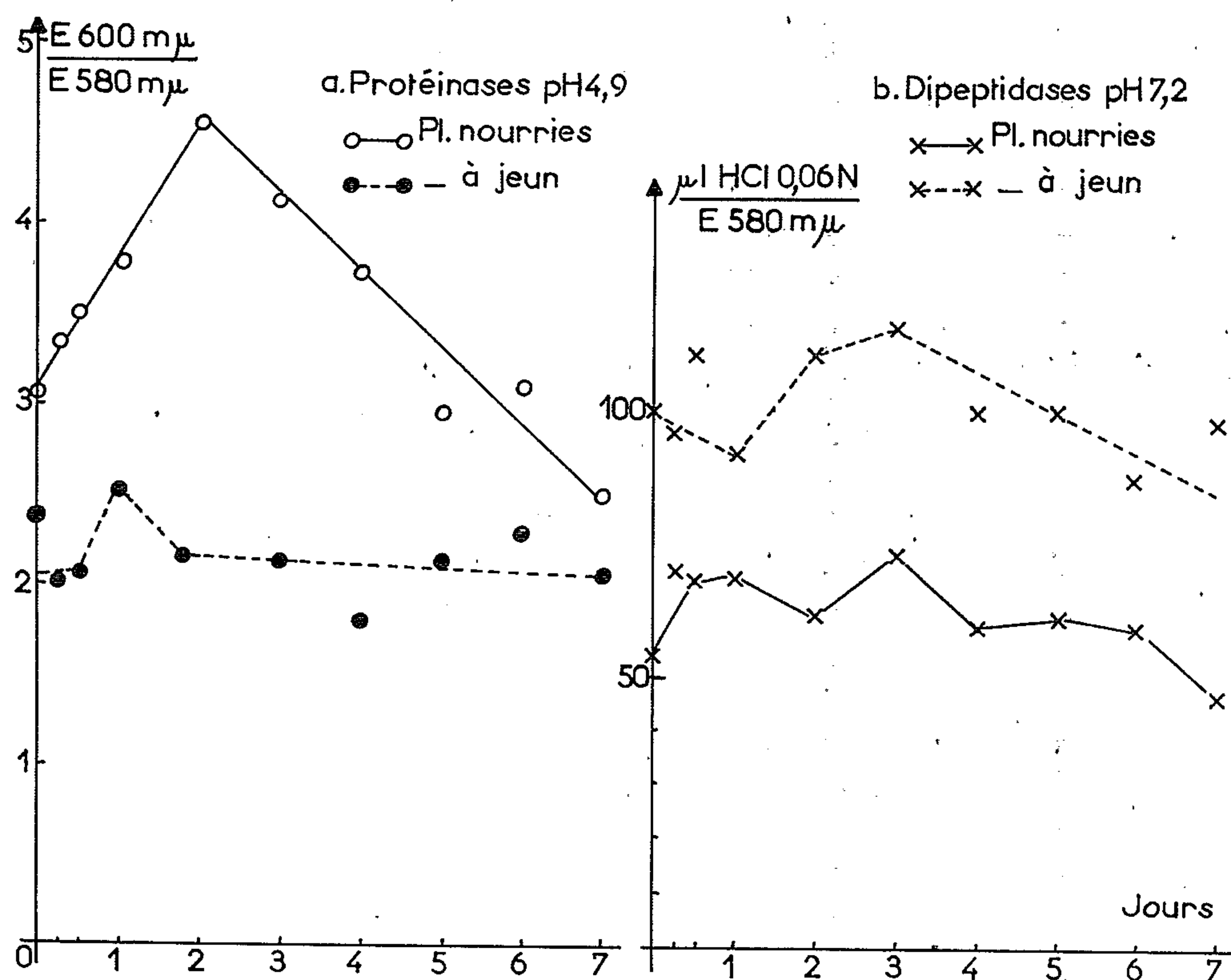


Fig. 1. — Comportement des enzymes protéolytiques au cours de la régénération de fragments de *Dugesia gonocephala*.

Les résultats ont été transposés sous forme de courbes. Les disques pris dans la région antérieure ont une activité enzymatique légèrement plus élevée que celle des disques prélevés dans la région caudale mais l'allure générale des courbes au cours de la régénération reste la même, si bien que nous avons pris la moyenne des valeurs correspondant aux deux types de fragments.

Par contre les différences sont plus sensibles quand les disques proviennent d'animaux nourris ou d'animaux à jeun.

Des calculs statistiques ont été faits pour chacun des points. Nous faisons passer la courbe par la valeur moyenne des points quand le calcul

de l'écart justifie les points considérés. Dans le cas contraire nous ne tenons pas compte de cette valeur moyenne.

En ce qui concerne les protéinases (*fig.* 1 *a*) le maximum d'activité se situe après 2 jours de régénération chez les individus nourris. Chez les Planaires à jeun l'activité protéinasique est beaucoup plus basse et présente une faible augmentation après 24 h de régénération. Les dipeptidases (*fig.* 1 *b*) montrent une activité sensiblement constante avec un léger accroissement après 3 jours de régénération. Cependant c'est le seul type d'enzyme, parmi celles étudiées, qui montre une activité presque double chez les animaux à jeun.

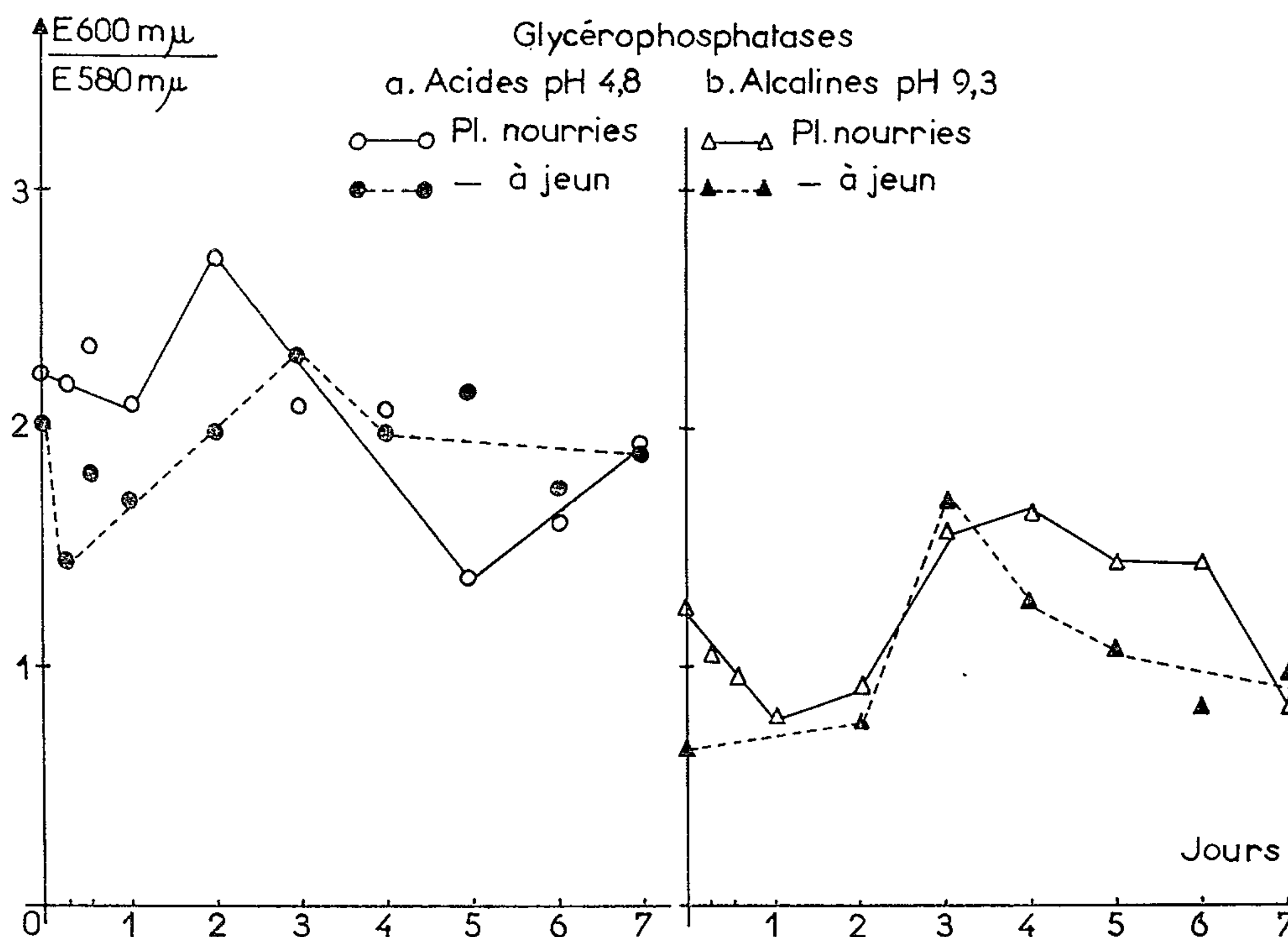


Fig. 2. — Activité enzymatique des glycérophosphatases acides et alcalines en fonction de la durée de régénération de fragments de Planaires.

Quant aux phosphatases elles ont un comportement parallèle dans les deux types d'expériences. Les phosphatases acides (*fig.* 2 *a*) montrent un maximum d'activité après 2 jours de régénération chez les animaux nourris, un peu plus tardif chez les autres. Les phosphatases alcalines (*fig.* 2 *b*) augmentent très rapidement après 3 jours de régénération dans les deux cas.

Conclusions. — Le comportement des enzymes étudiées permet de les grouper en deux catégories. Les enzymes acides (protéinases et phosphatases acides) ont une activité importante au cours des premières 48 h qui suivent l'amputation. Ces enzymes seraient des enzymes de dégradation permettant la libération de substances ensuite utilisées pour la régéné-

ration. Il est normal que leur activité soit plus importante chez des animaux nourris, donc plus riches en protéines. Ceci confirme les résultats de Rosenbaum et Rolon (6) qui ont déjà mentionné une variation de la phosphatase acide en relation avec la digestion chez d'autres espèces de Planaires.

Par contre les dipeptidases et les phosphatases alcalines augmentent surtout après 3 et 4 jours de régénération. Ceci pourrait être en relation avec le début de la différenciation, c'est-à-dire avec une synthèse active de protéines spécifiques, confirmée par l'incorporation d'acides aminés marqués chez *D. lugubris* [Bellini, Cecere et Zappanico (7)].

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(*) Recherches effectuées avec l'aide de la Shell International Research.

(1) Th. Lender et A. Gabriel, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 85, 1960, p. 100-110.

(2) J. Brachet, *The Biological Role of Ribonucleic Acids*, Elsevier Publishing Company, 1960, p. 30-49.

(3) E. Urbani, *Advances in Morphogenesis*, 2, 1962, p. 61-108.

(4) E. Urbani, L. Bellini et A. Zappanico, *Ric. Sc.*, 28, 1958, p. 593-603.

(5) L. Bellini et A. Magni Polzonetti, *Rend. Ist. Sc. Camerino*, 3, 1962, p. 201-210.

(6) R. M. Rosenbaum, C. I. Rolon, *Biol. Bull.*, 118, 1960, p. 315-323.

(7) L. Bellini, F. Cecere et A. Zappanico, *Rend. Ist. Sc. Camerino*, 3, 1962, p. 252-260.

(*Laboratoire d'Embryologie et d'Histologie,*
Université de Rome, Italie,
et *Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N.,*
Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.)

BIOCHIMIE. — *Les cétoses de l'urine humaine. Identification du* D(+)-*allulose* (1). Note (*) de M. **Gérard Strecker**, Mlle **Brigitte Goubet** et M. **Jean Montreuil** (2), présentée par M. Jean Roche.

L'application de la chromatographie préparative sur colonnes de cellulose a permis aux auteurs d'isoler de l'urine humaine un cétose dont les propriétés sont celles du D(+)-allulose. Ils ont, en outre, identifié le ribulose, le xylulose, le fructose, le sédoheptulose et le mannoheptulose. L'origine du D(+)-allulose est discutée.

Dans des Mémoires antérieurs [(3), (4)], nous avons signalé la présence d'un cétose inconnu dans l'urine humaine. Une première série de recherches, fondées essentiellement sur le comportement chromatographique de ce glucide, nous avaient conduits à l'identifier à l'*allulose* (ou *psicose*) (5). Dans une nouvelle série de travaux, nous avons isolé ce cétose en quantité suffisante pour étudier ses propriétés physiques et celles de sa phényl-osazone. Les résultats que nous avons obtenus nous permettent de conclure à la présence de D (+)-allulose dans les urines humaines. En outre, nos recherches nous ont amenés à isoler et à identifier, à côté du fructose, les cétoses suivants : le xylulose, le ribulose, l'*altro*-heptulose (sédoheptulose) et le *manno*-heptulose.

Les techniques que nous avons employées peuvent se résumer de la manière suivante :

1° Traitement des urines. — Nous avons appliqué le mode opératoire décrit par Montreuil et Boulanger (3). La fraction dialysable de l'urine est passée successivement sur des colonnes d'échangeurs d'ions (7 × 40 cm pour 4 l d'urine) : *Dowex* 50 × 8 (*mesh* 25 × 50; forme *acide*) et *Duolite* A 40 (*mesh* 25 × 50; forme *formiate*). Le liquide neutre effluent est classiquement débarrassé des glucides autres que les cétoses et les osides-osides par une oxydation bromique (action du brome en présence de carbonate de calcium). Après avoir éliminé le brome en excès et le carbonate de calcium, on purifie la solution par un passage sur échangeurs de cations et d'anions. Le liquide effluent ne contient pratiquement plus que des cétoses et du saccharose dont l'isolement est réalisé par chromatographie sur cellulose.

2° Isolement des cétoses urinaires. — Les cétoses de l'urine ont été obtenus par chromatographie préparative sur colonne de cellulose (colonne *Chromax* LKB; système-solvant : *n*-butanol/éthanol/eau : 4 : 1 : 1). La purification a été éventuellement achevée par chromatographie préparative sur papier avec les systèmes-solvants suivants : 1) *n*-butanol/acide acétique/eau (4 : 1 : 5) pour l'allulose; 2) acétate d'éthyle-pyridine/eau (8 : 2 : 1) pour le mélange des cétopentoses; 3) phénol/eau (9 : 1) pour séparer le xylulose (R_f 0,64) du ribulose (R_f 0,70); 4) acétate d'éthyle/acide acétique/eau (3 : 1 : 3) pour les heptuloses.

3° Identification des cétoses. — Les cétoses de l'urine ont été identifiés en comparant leurs propriétés avec celles de cétoses préalablement préparés à l'état pur.

a. Préparation des cétoses de référence. — Les cétohexoses et les cétopentoses ont été obtenus par action de l'eau de chaux à 100°C pendant 30 mn : le D-ribulose à partir du

D-ribose, le D-xylulose à partir du D-xylose, le D-allulose à partir du D-fructose, le D-tagatose à partir du D-galactose. Le *sédo*-heptulose a été extrait des feuilles de *Sedum tectorum*. Le sorbose et le *manno*-heptulose étaient des échantillons commerciaux.

b. Chromatographie sur papier. — Nous avons comparé, d'une part, le comportement chromatographique des cétoses urinaires, préalablement isolés, avec celui des cétoses de référence dans de nombreux systèmes-solvants et, d'autre part, les colorations données par des réactifs spécifiques des cétoses : réactifs à l'urée chrlorhydrique (6), à l'anthrone (7), à l'orcinol (8), à l'acide thiobarbiturique (9) et au dimédon (10). D'excellentes séparations par chromatographie bidimensionnelle ont été obtenues avec les systèmes-solvants 2 et 3, dans le cas des *cétohexoses*, et 2 et 4, dans le cas des *heptuloses*.

c. Propriétés des osazones. — Nous avons isolé des quantités suffisantes d'allulose de référence et d'allulose urinaire pour comparer les principales propriétés de leurs phényl-osazones : morphologie des cristaux, point de fusion et pouvoir rotatoire. D'autre part, nous avons identifié le ribulose et le xylulose, dont la *séparation* par chromatographie sur papier n'est pas toujours satisfaisante, par chromatographie de leurs phénylosazones en couche mince, sur Kieselguhr, dans le système-solvant de Jossang (11) modifié : chloroforme/acétone/éthanol absolu/borate de sodium 0,1 M (50 : 50 : 30 : 3).

Résultats. — L'urine humaine contient, dans des proportions variables, les cétoses suivants : le xylulose (1 à 5 mg/l), le ribulose (1 à 5 mg/l), l'allulose (10 à 20 mg/l), le fructose (5 à 20 mg/l), l'*altro*-heptulose (5 à 10 mg/l), le *manno*-heptulose (10 à 20 mg/l) et un troisième heptulose dont l'identification est en cours. Les mêmes cétoses ont été identifiés dans les urines de divers Mammifères : Bœuf, Cheval, Mouton, Porc et Rat (12).

Conclusions. — L'allulose ne semble pas, jusqu'à présent, être très largement répandu dans la Nature. En effet, sa présence a seulement été signalée, *à l'état libre*, dans le résidu infermentescible des mélasses de canne à sucre (Zerban et Sattler) (13), parmi les produits d'oxydation de l'allitol par *Acetobacter xylinum* (Steiger et Reichstein) (14), dans diverses espèces d'*Itea* (Hough et Stacey) (15) et, *sous une forme combinée :* la *psicofuranine*, dans des filtrats de *Streptomyces hygroscopicus* (Eble et coll.) (16). Aussi avons-nous observé la plus grande prudence dans l'interprétation de nos résultats expérimentaux. Nous pouvons, cependant, conclure à l'existence, dans les urines humaines, de D (+)-allulose, car les propriétés du composé urinaire sont en tous points identiques à celles du D (+)-allulose préparé à partir du D (—)-fructose (tableau).

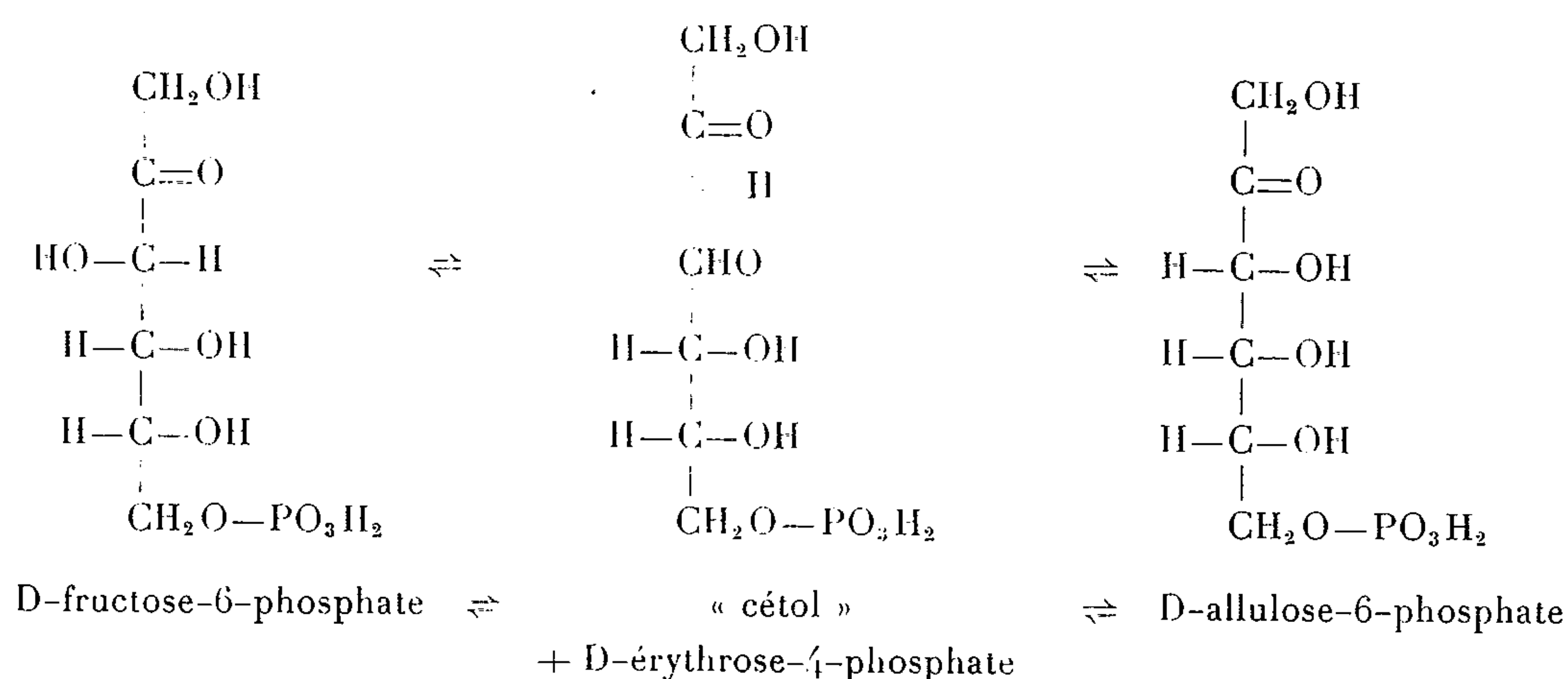
Propriétés physiques comparées de l'allulose urinaire et du D (+)-*allulose.*

	Allulose urinaire.	D (+)-allulose.
$R_{Fructose}$ (*) :		
n-butanol/acide acétique/eau (4 : 1 : 5)	1,25	1,25
Acétate d'éthyle/pyridine/eau (8 : 2 : 1)	1,95	1,95
Phénol/eau (9 : 1)	1,18	1,18
$[\alpha]_D^{20}$ (en solution aqueuse)	+ 3°,1	+ 3°,8
Point de fusion des phénylosazones (°C)	156-160	159-163
$[\alpha]_D^{20}$ des phénylosazones (en solution dans la pyridine)	— 74° → — 66°	— 74° → — 68°

(*) Les $R_{Fructose}$ du sorbose et du tagatose sont, respectivement, dans le premier système-solvant : 0,96 et 1; dans le second : 1 et 1,30 et dans le troisième : 0,83 et 0,96.

L'origine de l'allulose urinaire reste, pour le moment, une énigme. S'il est possible, en effet, de donner aux autres cétoses une origine alimentaire ou métabolique, on ne peut admettre que l'allulose urinaire provienne d'aliments dans lesquels nous ne l'avons jamais mis en évidence. Nous avons, d'autre part, éliminé la possibilité d'une épimérisation *chimique* au cours des traitements que subit l'urine car, dans les conditions expérimentales que nous avons appliquées, aucun ose ne se transforme en allulose. En outre, il ne s'agit pas d'une épimérisation *biochimique* survenant dans le tractus urinaire, puisque les oses traités dans des conditions physiologiques de pH et de température ne donnent pas d'allulose et que la fraction adialysable des urines, qui aurait pu contenir une épimérase, est sans action sur les oses. Enfin, la présence d'allulose dans les urines de rats *germ-free* ([17]) exclut sa formation à partir des oses urinaires sous l'action d'enzymes bactériennes.

La seule hypothèse que nous retenions actuellement est celle d'une réversibilité de la réaction enzymatique de transcétolisation du fructose-6-phosphate qui pourrait s'écrire de la manière suivante :



Des recherches plus poussées dans le domaine du métabolisme des glucides permettront peut-être de résoudre le problème de l'origine de l'allulose urinaire.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) Ce travail a été effectué grâce à une subvention de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique (Comité Cancer et Leucémie), Contrat de Recherches 61-FR-219.

(2) Avec la collaboration technique de Mlle M. Deschryvère.

(3) J. Montreuil et P. Boulanger, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 337.

(4) J. Montreuil, 3e *Coll. Hôp. Saint-Jean*, Bruges, 1955, p. 209.

(5) J. Montreuil et B. Goubet, *Chromatographie, Symposium II*, Bruxelles, Société Belge des Sciences pharmaceutiques éd., 1963, p. 299.

(6) R. Dedonder, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 997.

(7) R. Johansson, *Nature*, 172, 1953, p. 956.

(8) A. Nordal et R. Klevstrand, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 1320.

(9) F. Percheron, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 44, 1962, p. 1161.

(10) S. Adachi, *Anal. Biochem.*, 9, 1964, p. 224.

(11) P. T. Jossang, *Anal. Biochem.*, 7, 1964, p. 123.

(12) B. Goubet, *Les glucides libres et combinés des urines de Mammifères* (*Diplôme d'Études supérieures*, Lille, 1961).

(13) F. W. Zerdan et L. Sattler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 1740.

(14) M. Steiger et T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 18, 1935, p. 790.

(15) L. Hough et B. E. Stacey, *Phytochemistry*, 2, 1963, p. 315.

(16) T. E. Eble, H. Hoeksema, G. A. Boyack et G. M. Savige, *Antibiotics and Chemotherapy*, 9, 1959, p. 419.

(17) Le Docteur Sacquet du Centre de Sélection des Animaux de Laboratoire, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, nous a fourni des urines de rats *germ-free*.

(*Institut de Recherches sur le Cancer de Lille*
et *Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté des Sciences de Lille.*)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la recherche des polyalcools dans quelques groupes botaniques; le pinitol et le séquoyitol des Cycadacées.* Note (*) de M. **Victor Plouvier**, présentée par M. René Souèges.

Le présent travail réunit des résultats obtenus sur la répartition de quelques itols aliphatiques et cyclitols dans divers groupes de plantes (1); il comprend notamment un examen des Cycadacées.

Les méthodes d'extraction ont déjà été décrites (2) : technique sans défécation pour l'adonitol et le dulcitol, épuisement fractionné de l'extrait déféqué incorporé au sable dans presque tous les autres cas.

Les composés isolés ont été identifiés par leur forme cristalline, leur point de fusion, leur pouvoir rotatoire et leur spectre d'absorption dans l'infrarouge comparé à celui d'une substance de référence (3).

Adonitol. — Découvert en 1893 par E. Merck dans l'*Adonis vernalis* L. (Renonculacées), l'adonitol a été retrouvé dans les racines d'*A. amurensis* Regel et Radde (F. Santavy et T. Reichstein, 1948) (4) et celles de *Bupleurum falcatum* L. (Ombellifères) (F. Wessely et Sh. Wang, 1939).

J'ai examiné d'autres espèces d'*Adonis* et *Bupleurum* et quelques plantes assez voisines en vue d'établir la répartition de ce pentitol.

L'adonitol a été isolé des tiges feuillées d'*Adonis æstivalis* L., *A. flammea* Jacq., *Bupleurum ranunculoides* L. (Rdt 1,6 pour 100 g sec, en octobre), *B. stellatum* L., *B. fruticosum* L. (rameaux, Rdt 1 %; feuilles, 0,6 %). Les rendements élevés fournis par ces deux *Bupleurum* permettent de les utiliser comme sources d'adonitol.

Par contre, les résultats ont été négatifs avec les feuilles de quatre autres Renonculacées-Anémonées (*Anemone Pulsatilla* L., *Clematis Vitalba* L., *Ranunculus acris* L., *Thalictrum aquilegifolium* L.) et les tiges feuillées de quatre autres Ombellifères-Apioïdées (*Conium maculatum* L., *Apium Petroselinum* L., *Ægopodium Podagraria* L., *Seseli gummiferum* Pall.). Pour le moment, la répartition de l'adonitol reste donc limitée aux genres *Adonis* et *Bupleurum*.

Le mannitol a été isolé du *Seseli gummiferum* (Rdt 0,9 % en octobre). Ce polyalcool, assez répandu chez les Ombellifères, n'avait pas encore été signalé dans le genre *Seseli*.

Dulcitol. — La répartition étendue de cet hexitol chez les Célastracées a fait l'objet de travaux antérieurs (5). Sept nouvelles espèces ont été examinées, toutes ont fourni du dulcitol :

Euonymus japonicus L. (Fusain du Japon) (racines; rameaux; feuilles, Rdt 0,3 % en juillet) et ses var. *argenteo-variegata* et *aureo-variegata* (feuilles), *E. pendulus* Wall. (feuilles), *Celastrus multiflorus* Lam. (écorces, feuilles), *Gymnosporia montana* Benth. (feuilles), *Elæodendron australe*

Vent (rameaux, feuilles, Rdt 0,45 % en janvier), *E. capense* Eckl. et Zeyh. (feuilles), *E. croceum* DC. (rameaux, feuilles).

La présence de dulcitol était déjà connue dans la miellée d'*Euonymus japonicus*, exsudation provoquée par des piqûres d'insectes (L. Maquenne, 1899).

Ces résultats portent à 28 le nombre de Célastracées où j'ai isolé le dulcitol (sur 28 examinées). Une dizaine d'autres espèces ont été signalées par différents auteurs. On peut donc croire à la présence générale du dulcitol dans cette famille.

J'ai également obtenu le dulcitol à partir des feuilles d'*Hippocratea Richardiana* Cambess. Cette espèce s'ajoute à trois autres Hippocratéacées où il a été signalé : *Tontelea brachypoda* Miers (O. de Almeida Costa et O. de Lazzarini Peckolt, 1935), racines de *Pristimera indica* ? (S. S. Bhatnagar et P. V. Divekar, 1951), racines de *Salacia prinoides* DC. (P. P. Pillay et A. Lekshmi, 1957). Ainsi, la petite famille des Hippocratéacées (ancienne sous-famille de Célastracées) conserve ses affinités avec les Célastracées par son dulcitol.

VIBURNITOL. — Découvert en 1936 par H. Hérissey et G. Poirot dans le *Viburnum Tinus* L. (Caprifoliacées) [6], le viburnitol a été recherché dans neuf autres *Viburnum*. Il a été isolé des feuilles de *V. Davidi* Franch. et *V. propinquum* Hemsl. (Rdt 0,25 % en septembre), espèces appartenant à la section *Tinus* Maxim. Par contre, les résultats ont été négatifs avec les *Viburnum* rangés dans d'autres sections : *V. acerifolium* L., *V. fragrans* Bunge, *V. Henryi* Hemsl., *V. hupuhense* Rehd., *V. Lantana* L., *V. prunifolium* L., *V. trilobum* Marsh. Le viburnitol semble donc localisé dans la section *Tinus*.

Le mannitol a été isolé des feuilles de *V. Lantana* (Rdt 0,1 %). Il avait déjà été rencontré dans une autre espèce de la même section, *V. rhytidophyllum* Hemsl. (V. Plouvier, 1951).

D-PINITOL. — *Méliacées*. — Une cristallisation minime de pinitol a été obtenue à partir des feuilles de *Khaya senegalensis* A. Juss. (Cailcédrat). Les feuilles de cinq autres Méliacées n'en ont pas fourni : *Cedrela Dugesii* S. Wats., *C. sinensis* Juss., *Melia Azedarach* L., *M. Toosendan* Sieb. et Zucc., *Trichilia emetica* Vahl. Le pinitol n'avait pas encore été signalé dans cette famille.

Légumineuses. — Le pinitol des Légumineuses a déjà fait l'objet de plusieurs Notes [7]. Cinq nouvelles espèces en ont fourni :

Mimosoïdées : *Mimosa sensitiva* L. (tiges vertes, feuilles).

Césalpinioïdées : *Saraca cauliflora* Baker (feuilles, Rdt 1,4 % en novembre), *Tamarindus indica* L. (feuilles).

Papilionacées : *Coronilla juncea* L. (tiges feuillées), *Lonchocarpus sericeus* H., B. et K. (feuilles, résultat négatif avec les écorces).

SÉQUOYITOL. — Le séquoyitol a été isolé des feuilles d'*Agathis robusta* F. M. Bailey (Rdt 0,04 %) et *A. Moorei* Mast. (Araucariacées). Ce cyclitol

avait déjà été signalé chez plusieurs *Araucaria* ([8]). Les deux *Agathis* n'ont pas fourni de pinitol.

D-PINITOL ET SÉQUOYITOL DES CYCADACÉES. — Le pinitol a déjà été isolé des feuilles de *Cycas revoluta* Thunb. (V. Plouvier, 1953) et le séquoyitol des graines de *Macrozamia Reidlei* C. A. Gardner (N. V. Riggs, 1949).

Ayant pu me procurer plusieurs Cycadacées, je me suis proposé d'y rechercher ces deux cyclitols qui sont largement répandus dans les autres familles de Gymnospermes ([8]). Les 10 espèces examinées sont les suivantes : *Cycas revoluta* Thunb., *C. Rumphii* Miq., *Encephalartos Altensteinii* Lehm., *E. cycadifolius* Lehm., *E. horridus* Lehm., *E. lebomboënsis* Verdoorn, *E. Lehmanni* Lehm., *E. villosus* Lem., *Macrozamia Hopei* T. Hill, *Ceratozamia mexicana* Brongn.

Le pinitol a été isolé des folioles de toutes ces espèces, excepté *Encephalartos villosus* (cristaux reconnus au microscope dans un extrait) et *Macrozamia Hopei* (matériel en quantité insuffisante). Le séquoyitol a également été isolé des folioles de toutes les espèces excepté *Encephalartos Lehmanni*. En outre, ces deux cyclitols ont été isolés des cônes femelles de *Ceratozamia mexicana*. Rendements partout faibles : 0,02 à 0,06 %.

Ainsi, les Cycadacées montrent la coexistence du pinitol et du séquoyitol dans presque toutes les espèces examinées. Ce caractère chimique confirme leur place parmi les Gymnospermes.

Les botanistes remarquent cependant que les Cycadacées sont morphologiquement et taxinomiquement distinctes de toutes les autres Gymnospermes : elles ont un port de Palmiers, leurs feuilles composées, le grand nombre et la dispersion de leurs microsporanges les rapprochent des Fougères. En raison de ces affinités, j'ai recherché le pinitol et le séquoyitol dans les feuilles de quelques Palmiers et Ptéridophytes.

Les 16 espèces examinées se classent comme suit :

Palmiers : *Phoenix canariensis* Hort., *Trachycarpus excelsus* Wendl., *Livistona australis* Mart., *Caryota urens* L., *Chamædorea Tepejilote* Liebm., *Kentia Forsteriana* F. Muell.

Ptéridophytes. — Lycopodiacées : *Selaginella Willdenowii* Baker, *S. Watsoniana* Hort.; Equisétacées : *Equisetum hyemale* L.; Cyathéacées : *Alsophila australis* R. Br.; Polypodiacées : *Pteris aquilina* L., *Adiantum cuneatum* Langs et Fisch., *Scolopendrium officinale* Smith., *Asplenium Trichomanes* L., *Nephrodium Filix-mas* Rich., *Polypodium vulgare* L.

Le pinitol et le séquoyitol n'ont été rencontrés dans aucune de ces plantes. Ainsi, les Cycadacées (et les Gymnospermes) restent nettement distinctes des Palmiers et Ptéridophytes.

Au cours de ces recherches, une petite quantité de L-bornésitol a été isolée des folioles de *Caryota urens* (le rachis, riche en extrait déféqué, n'en a pas fourni). C'est le premier méthyl-inositol rencontré chez les Monocotylédones. Le L-bornésitol avait été signalé dans cinq familles de Dicotylédones.

Les deux *Selaginella* ont fourni un diholoside, le tréhalose (⁹). Plusieurs auteurs l'ont isolé de différentes espèces (¹⁰). Non encore signalé chez les plantes supérieures, le tréhalose est très répandu chez les Algues, Champignons, Lichens, Levures et Bactéries. Sa présence chez les Sélaginelles fait apparaître une liaison chimique entre les plantes vasculaires inférieures et les Thallophytes.

L'*Asplenium Trichomanes* a été remarqué par l'abondance de son saccharose : 7,8 % par dosage après action de l'invertase.

CYCLITOLS DES APOCYNACÉES. — En vue de poursuivre les recherches qui figurent dans d'autres Notes (¹¹), quatre nouvelles espèces d'Apocynacées-Plumiéroïdées ont été examinées.

Le dambonitol a été isolé de l'*Acokanthera spectabilis* Hook. f. (feuilles), le québrachitol du *Carissa edulis* Vahl (tiges feuillées), le D-bornésitol du *Tanghinia venenifera* Poir. (écorces; feuilles, Rdt 0,07 %) et du *Thevetia nereifolia* Juss. (écorces; feuilles, Rdt 0,12 %). En outre, le D-bornésitol a été obtenu à partir des feuilles de *Vinca minor* L. où il accompagne le dambonitol déjà signalé.

Le *Tanghinia*, et à un moindre degré le *Thevetia*, ont été remarqués par le brunissement des rameaux et des feuilles pendant leur dessiccation. Les liqueurs déféquées de ces organes, soumises à l'hydrolyse acide, donnent une coloration bleue suivie d'un précipité bleu noir, d'où la présence d'un hétéroside du groupe de l'aucuboside.

En résumé, les polyalcools suivants ont été isolés de plantes diverses : adonitol, dulcitol, mannitol, viburnitol, D-pinitol, québrachitol, séquoyitol, D- et L-bornésitols, dambonitol. La famille des Cycadacées voit confirmer sa place parmi les Gymnospermes et reste distincte des Ptéridophytes.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(¹) Les plantes exotiques ont été récoltées dans les serres du Muséum, de la Faculté de Pharmacie et de la ville de Paris. Les *Encephalartos*, Cycadacées d'Afrique australe, ont été reçues à l'occasion des Floralies internationales de Paris, 1964.

(²) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1842 et 243, 1956, p. 1913.

(³) Les spectres d'absorption ont été effectués par M. Henri Hespel et Mme Claude Houelle (Laboratoire d'Infrarouge, Faculté de Pharmacie).

(⁴) F. SANTAVY et T. REICHSTEIN, *Pharm. Acta Helv.*, 23, 1948, p. 153.

(⁵) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 85 et 228, 1949, p. 1886.

(⁶) H. HÉRISSEY et G. POIROT, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 466.

(⁷) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1770.

(⁸) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2377 et 251, 1960, p. 131.

(⁹) J'ai déjà signalé la présence de tréhalose chez *Selaginella caulescens* Spring. : *Thèse Doct. Sc. Nat.*, Paris, 1941, p. 38.

(¹⁰) M. QUILLET et Mlle M. SOULET, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 635.

(¹¹) V. PLOUVIER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 131; 253, 1961, p. 3047 et 258, 1964, p. 2921.

(Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés, Muséum d'Histoire naturelle, Paris.)

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les causes du fractionnement des protéines de la farine de Blé solubles dans l'eau lors de leur extraction : interaction avec les composés phosphorés.* Note (*) de MM. **Jacques Baudet**, **Jacques Mossé** et Mlle **Thérèse Moureaux**, présentée par M. Roger Gautheret.

En extrayant différentes farines de Blé par l'eau pour dissoudre les protéines solubles dans l'eau, nous avons montré qu'on peut mettre en solution parfaitement limpide environ 50 % des protéines totales de la farine [1] alors que les valeurs de la littérature ne dépassent généralement pas 20 % [2]. De plus, parmi les différentes techniques d'extraction utilisables, celles qui procèdent par épuisement progressif de la farine par l'eau révèlent l'existence de deux groupes de fractions distinctes f_1 et f_2 qui se séparent au cours de l'extraction. Un certain nombre d'expériences à ce sujet ont déjà été relatées par ailleurs [[3] à [5]]. Nous rassemblons ici les faits ainsi que les expériences complémentaires qui permettent d'expliciter les raisons de ce fractionnement.

Trois procédés d'extraction différents ont été utilisés.

1. *Extraction simple.* — Une suspension de F grammes de farine dans E grammes d'eau est agitée modérément pendant un temps t au bout duquel on centrifuge l'ensemble jusqu'à obtention d'un surnageant limpide. On y détermine la proportion de protéines dissoutes, exprimée en grammes d'azote pour 100 g d'azote total de la farine (N/N_F %), ce qui indique le taux d'extraction protéique dont on peut étudier la variation en fonction de la durée d'agitation de la suspension.

2. *Extraction multiple.* — Elle consiste à répéter n fois l'opération précédente : si $e = E/n$ est la masse d'eau ayant servi à mettre en suspension F grammes de farine pour obtenir une première solution, le culot de centrifugation de cette première suspension est délayé dans une nouvelle masse e d'eau, agité de nouveau pendant le temps t, centrifugé, décanté pour séparer un deuxième extrait et ainsi de suite. On obtient ainsi n solutions successives [[3], [4]].

3. *Extraction continue.* — Une masse F de farine, préalablement dispersée au sein d'une masse convenable de sable calibré et purifié (jouant le rôle de support inerte) est soumise à une percolation par une masse totale E d'eau à un débit constant, le liquide de percolation étant recueilli dans un collecteur de fractions [5].

Dans ces deux procédés d'extraction par épuisement, on porte en fonction de la quantité de solvant progressivement utilisée soit les proportions de protéines respectivement dissoutes dans chaque solution ou fraction collectée, exprimées en pourcentage de l'azote total de la farine (N/N_F %), soit la somme de ces proportions ($\Sigma N/N_F$ %) de la 1re à la $n^{\text{ième}}$ solution ou fraction collectée, c'est-à-dire le taux d'extraction protéique.

Par extraction simple, il ne se produit pas de fractionnement. On constate que, pour une dilution déterminée $d = (F + E)/F$ de la farine dans la suspension, la quantité de protéines dissoutes augmente rapidement pendant les premières minutes, puis plus lentement jusqu'à une valeur maximale constante et indépendante du temps au-delà d'une durée d'agitation de l'ordre de 1 à 2 h. Cette valeur maximale du taux d'extraction protéique varie avec la dilution d : elle passe de 20 à 41 %, lorsque d passe de 5 à 50, et devient maximale (44 %) vers $d = 100$. Autrement dit la quantité de protéines solubilisées après un temps déterminé dépend étroitement de la quantité de solvant utilisée. Comme les concentrations protéiques des extraits obtenus sont toujours au maximum de quelques milligrammes par millilitre, l'éventualité d'une saturation en protéine des solutions ne permet pas d'expliquer le phénomène.

Des extractions multiples étudiées ailleurs en détail par plusieurs d'entre nous [(3), (4)], il ressort d'abord que le fractionnement qui s'opère est spécifique des protéines. Les extraits successifs contiennent en effet des substances non protéiques dont la teneur décroît régulièrement en fonction de la quantité ne de solvant. D'autre part, la séparation des fractions f_1 et f_2 est d'autant meilleure que la dilution de chacun des extraits est faible (de l'ordre de 5 ou 10) et le temps d'agitation court (de l'ordre de 10 mn). Aussi le fractionnement est-il encore amélioré par extraction continue (5).

L'utilisation de solutions aqueuses de NaCl ou de divers autres sels fait disparaître ce fractionnement et abaisse le taux d'extraction protéique : la présence d'ions est donc défavorable à ce fractionnement.

L'hypothèse d'une vitesse de dissolution différente pour les deux fractions a pu être confirmée au moyen des extractions continues, mais c'est là un phénomène négligeable en première approximation; quoique moins net, le fractionnement a lieu aussi bien avec une extraction multiple correspondant à un temps d'agitation de 90 mn pour chaque extrait qu'avec un temps d'agitation de 10 mn (4).

L'influence éventuelle d'une liaison des protéines avec les lipides est à écarter : deux extractions multiples effectuées dans des conditions identiques, l'une avec de la farine non délipidée, l'autre avec de la farine délipidée ont en effet donné les mêmes résultats.

L'action mécanique à laquelle sont soumis les culots successifs lors du délayage dans l'eau n'intervient pas puisque le fractionnement est encore plus net dans les extractions continues par percolation (5).

Ainsi est-on finalement conduit à l'hypothèse de la présence, dans la farine, de substances inhibitrices qui, indifférentes vis-à-vis des protéines de f_1, empêcheraient ou retarderaient la dissolution des protéines de f_2.

L'augmentation du taux d'extraction avec la dilution dans les extractions simples est en faveur de cette hypothèse : la dilution de la farine entraîne celle de ces substances inhibitrices.

D'autre part, l'existence du fractionnement dans les extractions par épuisement s'explique alors aisément : par renouvellement de l'eau, les substances inhibitrices seraient rapidement éliminées : dans une extraction multiple, la fraction f_2 apparaît en effet dès la troisième extraction.

Pour savoir s'il s'agissait de substances dialysables, on a fait l'expérience suivante : deux échantillons identiques d'une même farine ont été soumis à une extraction simple; au sein de l'une des suspensions ainsi formées, on avait immergé un serpentin de viscose dans lequel circulait de l'eau distillée. Par des prélèvements périodiques de parties aliquotes sur chacune des deux suspensions, on a constaté que la teneur en protéines dissoutes de la suspension pourvue d'un serpentin à dialyse est toujours supérieure à celle de la suspension témoin, et qu'au-delà de 1 h d'agitation elle continue à augmenter avec le temps, alors qu'elle reste pratiquement constante dans le témoin.

Enfin, en ce qui concerne l'action de la température, des extractions multiples effectuées, toutes conditions égales par ailleurs, à trois températures différentes : 5, 22 et 40°C ([4]) fournissent les conclusions suivantes : à 5°C, seule f_1 est extractible; à 22°C, f_1 et f_2 sont extraites l'une après l'autre et à 40°C, presque simultanément. Dans ces différents cas, les pH des extraits sont compris entre 5 et 6.

Ces dernières données ont conduit à supposer que les substances inhibitrices étaient des composés phosphorés. On sait en effet qu'un des principaux composés phosphorés de la farine est constitué par de l'acide phytique, et que la phytase de la farine a une activité maximale vers pH 6 et 50°C [([6]), ([7])].

Dans un travail récent ([8]), on a corroboré cette hypothèse, identifié ces substances inhibitrices à des ions phosphoriques libres aussi bien que combinés avec l'inositol (acide phytique) et montré qu'en leur présence, la fraction f_1 est soluble et extractible, alors que la fraction f_2 précipite et n'est pas extractible.

La dissolution de la fraction f_2 est alors conditionnée par un double mécanisme : la disparition de l'acide phytique par suite de son hydrolyse par la phytase de la farine, et l'élimination, par renouvellement du solvant d'extraction, des phosphates présents antérieurement ou progressivement libérés par la phytase.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

([1]) J. Baudet et J. Mossé, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2843.
([2]) H. R. Harris, *Cereal Chem.*, 8, 1931, p. 47.
([3]) J. Baudet et J. Mossé, *Ann. Physiol. vég.*, 4, 1962, p. 315.
([4]) J. Mossé et J. Baudet, *Ann. Physiol. vég.*, 5, 1963, p. 151.
([5]) J. Mossé et J. Baudet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 368.
([6]) F. G. Peers, *Biochem. J.*, 53, 1953, p. 102.
([7]) H. Wiazownicka, *Bull. Intern. Acad. Pol. Sc. Let.*, série B, 1933, p. 107.
([8]) T. Moureaux, *Ann. Physiol. vég.*, 6, 1964 (sous presse).

(*I. N. R. A., Station de Physiologie végétale, C. N. R. A., Versailles, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Séparation électrophorétique des glycoprotéines du sérum humain, solubles dans l'acide phytique* 0,01 N *à* pH 2,10. Note (*) de MM. **Jean-Émile Courtois**, **Jean Agneray**, **Raymond Havez**, **Michel Dautrevaux** et **Yves Moschetto**, présentée par M. René Fabre.

Résultats obtenus dans l'étude des glycoprotéines du sérum humain, solubles dans l'acide phytique 0,01 N à pH 2,10. L'orosomucoïde, la préalbumine et les γ_A-globulines représentent les composants majeurs de l'extrait phytique. L'immunoélectrophorèse réalisée sur les fractions séparées par électrophorèse préparative en veine liquide permet de caractériser, en outre, 2 α_1-glycoprotéines (dont l'α_1-antitrypsine), deux α_2-glycoprotéines, une trace de sidérophiline, le séromucoïde β_1 et la β_2-glycoprotéine.

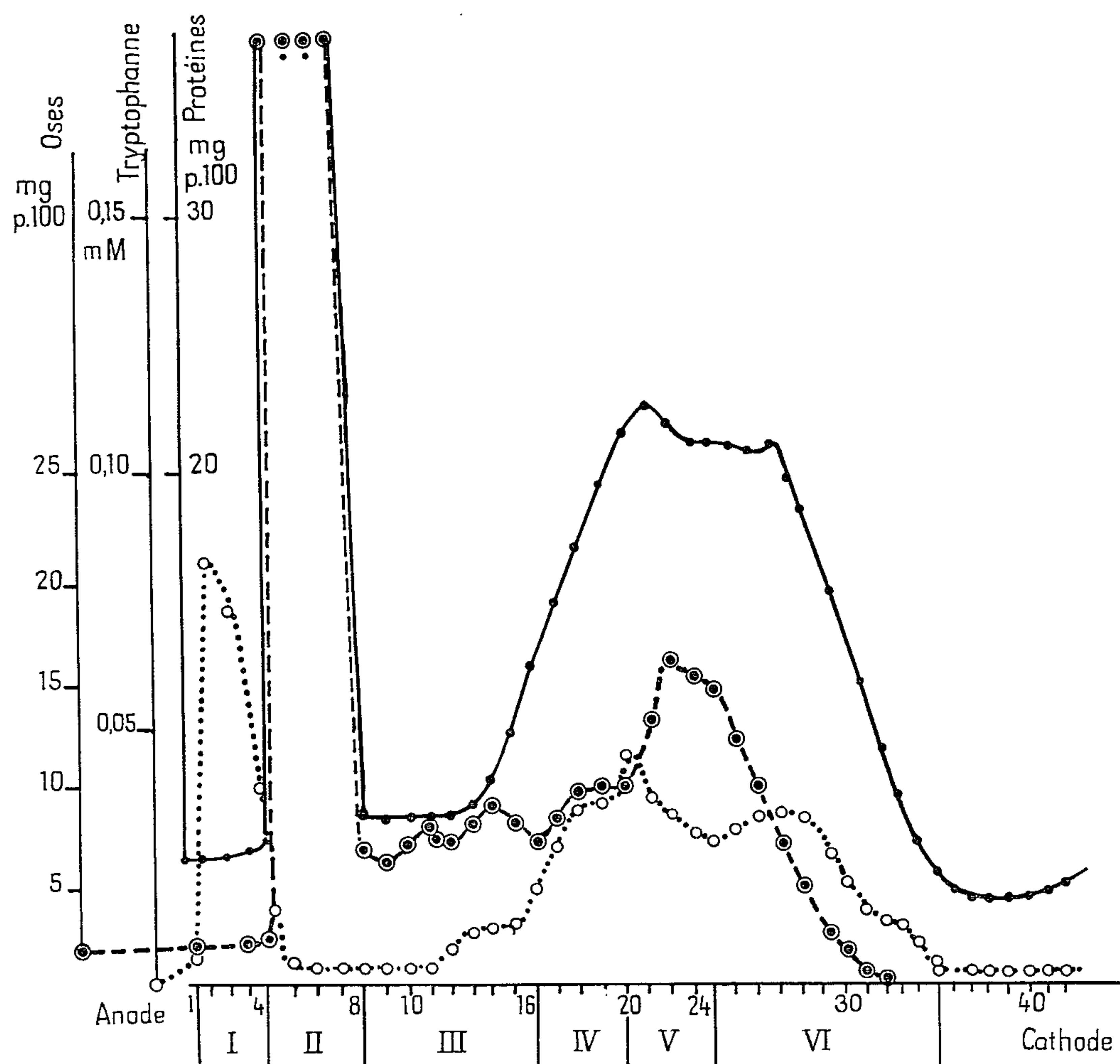
En milieu acide de pH 2,0 à 4,5, l'acide inositolhexaphosphorique ou acide phytique se combine aux protéines qui précipitent. Cette défécation phytique, appliquée pour la première fois aux protéines du sérum par Hellot et Machebœuf [1], fut utilisée pour l'étude des groupes basiques de diverses protéines par Barré, Courtois, Delrieu et Perlès [2]. Nous avons entrepris l'étude des glycoprotéines du sérum, solubles dans l'acide phytique 0,01 N en milieu isotonique à pH 2,10 au moyen des méthodes d'électrophorèse de zones, d'électrophorèse préparative en veine liquide et de caractérisation immunoélectrophorétique.

A deux volumes de sérum préalablement dilué au quart par une solution de chlorure de sodium à 9 °/₀₀, on ajoute lentement sous agitation continue trois volumes d'acide phytique 0,0165 N de pH 2,10. Le mélange ainsi obtenu (0,01 N en acide phytique de pH 2,10) est laissé 1 h à la température de 4°C, puis le précipité formé est éliminé par centrifugation à 5 000 t/mn à 4°C. Le surnageant filtré est ajusté à un pH voisin de 6 par addition de soude 5 N. Une dialyse contre de l'eau courante, puis contre de l'eau distillée, élimine le phytate de sodium. La solution ainsi obtenue est lyophilisée.

L'électrophorèse préparative en veine liquide est effectuée en tampon trihydroxyméthylaminométhane (0,08 M)-acide citrique (0,008 M) de pH 8, 6, en appareil Elphor-Vap avec un potentiel de 2 400 V sous 160 mA. Les fractions séparées sont dosées à l'aide d'un appareil d'analyse automatique utilisant la méthode de Lowry [3] pour le dosage des protéines, la méthode à l'orcinol de Rosewear et Smith [4] pour les oses réducteurs libérés par hydrolyse et la méthode de Spies et Chambers [5] pour le dosage du tryptophanne combiné.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure 1. Une fraction de mobilité très rapide à pH 8,6 se caractérise par sa richesse en tryptophanne (fraction I). Elle précède immédiatement un pic homogène et symétrique riche en protéines et en oses combinés qui représente le composant majeur de la préparation (fraction II). Un autre groupe de

composants de mobilité α_2, β-globulinique est identifié par dosage des protéines. L'étude des courbes établies par dosage des oses et du tryptophanne démontre son hétérogénéité et permet de distinguer quatre fractions différentes : une fraction rapide de mobilité α_2-globulinique correspondant à des α_1 et α_2-glycoprotéines riches en glucides combinés, pauvres en



Électrophorèse préparative en veine liquide du filtrat phytique du sérum humain obtenu en milieu isotonique à pH 2,10. L'extrait phytique est dissous dans du tampon de pH 8,6 à la concentration de 2,3 % et injecté à la vitesse de 2 ml/h. La température de la chambre d'électrophorèse est maintenue constante à 5°C. La vitesse du film dans la chambre est de 0,5 cm/mn. Les fractions séparées sont recueillies dans 48 tubes. Les dosages de protéines (en milligrammes pour 100 ml), •——•——•, d'oses réducteurs libérés par hydrolyse (en milligrammes pour 100 ml) ⊙--⊙--⊙ et de tryptophanne (en millimoles) O·····O·····O···· réalisés sur chacun des tubes permettent d'identifier six fractions numérotées de I à VI.

tryptophanne (fraction III); une fraction β-globulinique riche en trypotphanne et en glucides combinés (fraction IV), une fraction légèrement plus cathodique, plus riche en glucides combinés (fraction V), et enfin un dernier groupe de composants β_2-globuliniques moins riche en glucides combinés (fraction VI).

Les fractions sont séparées, dialysées, puis lyophilisées. Une étude électrophorétique et immunoélectrophorétique en gélose est pratiquée en utilisant des immunsérums préparés chez le Lapin à partir d'extraits phytiques de sérum humain. La fraction I, riche en tryptophanne, s'identifie à la préalbumine. Le composant majeur de la préparation (fraction II) correspond à l'orosomucoïde. L'identification de cette glycoprotéine est réalisée par saturation des immunsérums avec des préparations d'orosomucoïde purifié, ainsi que par l'électrophorèse à pH 3,9 sur laquelle on observe une fraction homogène de mobilité anodique, intensément colorée par le réactif de Schiff après oxydation periodique. La fraction III renferme quatre composants antigéniques, deux α_1-glycoprotéines et deux α_2-glycoprotéines. L'étude immunoélectrophorétique de ces préparations permet d'assimiler l'une des α_1-glycoprotéines à l'α_1-glycoprotéine 3,5 S ou α_1-antitrypsine. Aucun de ces arcs de précipitation ne correspond à la céruléoplasmine, ni à l'haptoglobine, ni à l'α_2-macroglobuline. Les trois autres sous-fractions représentent donc des composants mineurs des α_1 et α_2-glycoprotéines du sérum, dont l'isolement et l'identification sont en cours. La fraction IV, de mobilité β-globulinique, renferme une trace de sidérophiline. Elle présente en outre un pouvoir de liaison vis-à-vis de l'hème et du cytochrome *c* et correspond donc au séromucoïde β_1 [6]. On y décèle aussi un peu de γ_A-globuline. La fraction V donne deux arcs de précipitation, qu'on peut rapporter aux γ_A-globulines et à la β_2-glycoprotéine. La dernière fraction correspond encore aux γ_A-globulines et à une partie des γ_G-globulines.

Ces résultats évoquent une certaine analogie de composition entre le filtrat phytique et le groupe des glycoprotéines du sérum solubles dans l'acide trichloracétique à 2,5 %. Toutefois l'α_1-antitrypsine et une des α_2-glycoprotéines solubles dans l'acide phytique 0,01 N sont précipitées par l'acide trichloracétique. Mais la vraie particularité de cette méthode de défécation réside dans la richesse en préalbumine et en γ_A-globulines des préparations obtenues : la séparation de la préalbumine peut être facilement obtenue par électrophorèse préparative en veine liquide du filtrat phytique.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) R. Hellot et M. Machebœuf, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 29, 1947, p. 817.
(2) R. Barre, J.-E. Courtois, P. Delrieu et R. Perles, *Ann. Biol. Clin.*, 12, 1954, p. 501.
(3) D. H. Lowry, M. J. Rosenbrough, A. L. Farr et R. J. Randall, *J. Biol. Chem.*, 198, 1951, p. 265.
(4) J. W. Rosewear et E. L. Smith, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 425.
(5) J. R. Spies et D. C. Chambers, *Anal. Chem.*, 21, 1949, p. 1249.
(6) G. Biserte, R. Havez, A. Hayem et J. Laturaze, *C. R. Soc. Biol.*, 250, 1960, p. 418.

(*Laboratoires de Biochimie de la Faculté de Pharmacie de Paris et de la Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie de Lille, 4, avenue de l'Observatoire, Paris 6e et Place de Verdun, Lille, Nord.*)

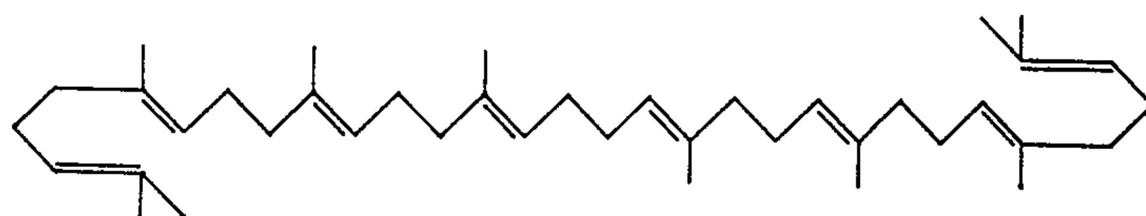
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Mise en évidence du lycopersène chez les Végétaux supérieurs.* Note (*) de Mme **Era Nusbaum-Cassuto** et M. **Jean Villoutreix**, présentée par M. Jean Roche.

Un précurseur possible des caroténoïdes, le lycopersène, dont l'existence à l'état naturel est contestée, a été identifié dans la racine de Carotte.

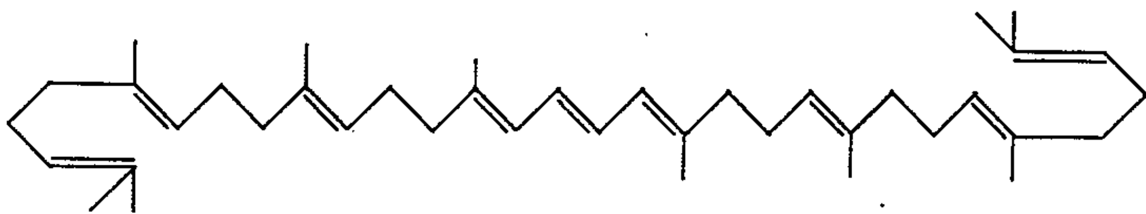
Par analogie avec le squalène (C_{30}) qui provient de l'union de deux molécules de farnésylpyrophosphate (C_{15}) [1], les caroténoïdes (C_{40}) proviendraient de l'union de deux molécules de géranylgéranylpyrophosphate (C_{20}) [2]. De nombreux résultats appuient cette hypothèse. D'une part, les produits de dégradation du β-carotène et du squalène biosynthétisés à partir d'acétate ^{14}C [[3], [4]] offrent une répartition de la radioactivité identique dans les deux cas, suggérant que les mécanismes biosynthétiques sont analogues. D'autre part, la caractérisation du géranylgéranylpyrophosphate dans différents extraits cellulaires [[5], [6]] et tout récemment l'isolement de la géranylgéranylpyrophosphate-synthétase [7] plaident en faveur de l'identité de l'unité en C_{20} avec le géranylgéranylpyrophosphate.

S'il est évident, d'après ces résultats, que la biosynthèse du précurseur des caroténoïdes présente une grande similitude avec celle du squalène, le mécanisme exact de cette formation reste imprécis et continue à faire l'objet d'hypothèses.

L'une d'elles suggère le déroulement de la même suite de réactions que celle qui est proposée pour la biosynthèse du squalène [1]. On aboutit alors à l'homologue en C_{40} du squalène, le lycopersène. Celui-ci, par perte de deux atomes d'hydrogène, conduirait au phytoène d'où dériveraient les caroténoïdes.



Lycopersène



Phytoène

A l'appui de cette suggestion, Grob et coll. [8] ont pu identifier le lycopersène dans des extraits de *Neurospora crassa*.

Cependant, la plupart des auteurs, surtout parce qu'ils n'ont pu mettre en évidence le lycopersène, nient son existence à l'état naturel, et envisagent la formation directe du phytoène à partir de deux molécules de géranylgéranylpyrophosphate [(9) à (13)]. Cette hypothèse est donc fondée sur un résultat négatif qui pourrait être dû, d'une part, au fait que le lycopersène ne se trouve qu'à l'état de traces, et d'autre part aux méthodes analytiques qui ne séparent que très imparfaitement ces traces de quantités plus importantes de composés de structure voisine.

Aussi, avant de tenter de mettre en évidence le lycopersène dans des extraits cellulaires d'organismes capables de synthétiser des caroténoïdes nous a-t-il fallu mettre au point une technique de séparation de cet hydrocarbure.

Nous avons réalisé des mélanges, en proportions variables, de squalène et de lycopersène synthétique (14) que nous avons chromatographiés sur plaque de gel de silice G Merck contenant 0,08 % de fluorescéine. Les chromatogrammes ont été développés dans l'éther de pétrole (É 40-60°) (15), et les composés éthyléniques révélés par les vapeurs de brome.

Ces essais préliminaires nous ont montré qu'il était possible de détecter jusqu'à 0,05 μg de lycopersène. Par contre, sauf dans des cas exceptionnels, la séparation est mauvaise lorsque le rapport lycopersène/squalène est inférieur à 1/200, ce qui est vraisemblablement le cas dans les extraits naturels. De plus, par suite de la saturation de l'adsorbant, la séparation est nulle lorsque la quantité totale de mélange déposé dépasse 500 μg.

Avant de tenter la chromatographie sur couche mince, il est donc indispensable d'éliminer la plus grande partie du squalène par fractionnement sur colonne de gel de silice. Cette opération réalisée, on obtient sur plaque une très bonne séparation des deux hydrocarbures.

Pour la recherche du lycopersène à l'état naturel, nous avons appliqué cette technique à l'huile de maïs qui peut être obtenue facilement en quantité et qui provient d'un matériel synthétisant normalement des caroténoïdes.

Nous avons saponifié 6 kg d'huile en présence de pyrogallol. L'insaponifiable a été chromatographié sur colonne d'alumine et élué par l'éther de pétrole. L'éluat a été fractionné sur colonne de gel de silice. Nous avons séparé ainsi deux fractions, l'une correspondant aux hydrocarbures saturés, l'autre au squalène et éventuellement au lycopersène. Même après élimination de la majeure partie du squalène, la chromatographie sur plaque de cette dernière fraction nous a donné un résultat négatif qui pourrait être attribué au chauffage à 90° intervenu au cours de la fabrication de l'huile.

Nous avons alors utilisé une source riche en caroténoïdes et en polyènes incolores, la racine de carotte rouge. Les carottes ont été broyées dans l'acétone et épuisées jusqu'à décoloration de la pulpe. Après extraction

des lipides par l'éther de pétrole, nous avons suivi le même mode opératoire que dans le cas de l'huile de maïs.

Au total, cinq échantillons pesant de 5 à 20 kg ont été ainsi traités. Dans deux d'entre eux pesant 5 et 20 kg, nous avons mis en évidence un hydrocarbure éthylénique dont le comportement chromatographique sur plaque est identique à celui du lycopersène synthétique.

Pour confirmer l'identité de cet hydrocarbure avec le lycopersène, nous avons hydrogéné les fractions correspondantes en présence de platine Adams. Par chromatographie en phase gazeuse sur colonne de silicone SE 30, nous avons obtenu un pic dont le temps de rétention est identique à celui du lycopersane synthétique; d'autre part, l'addition de lycopersane de référence ne provoque pas l'apparition d'un pic supplémentaire.

Les lots de carottes rouges que nous avons utilisés étaient d'origine inconnue. Il est possible que la durée du stockage, variable d'un lot à l'autre, permette d'expliquer les résultats négatifs obtenus sur trois des cinq échantillons.

Nous avons également recherché le lycopersène dans des racines de carotte blanche récoltées depuis 24 h et qui, par suite de leur déficience en pigments, étaient susceptibles d'accumuler le lycopersène. Nous avons traité deux échantillons de 3 kg chacun, de même provenance, mais récoltés à un mois d'intervalle. Nous avons pu caractériser le lycopersène dans les deux extraits par les méthodes décrites plus haut, et l'estimer approximativement, dans le cas le plus favorable, à 50 μg/kg de racines de carotte fraîche.

En conclusion, nous pouvons affirmer l'existence du lycopersène à l'état naturel. Son rôle d'intermédiaire dans la biosynthèse des caroténoïdes ne peut donc pas être exclu.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) G. Popjak, de Witt, S. Goodman, J. W. Cornforth, R. H. Cornforth et R. Ryhage, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 1934.
(2) P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli et A. Wettstein, *Helv. Chim. Acta*, 13, 1930, p. 1084.
(3) E. C. Grob et R. Butler, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1957, p. 1908.
(4) E. C. Grob et R. Butler, *Helv. Chim. Acta*, 39, 1956, p. 1975.
(5) D. A. Beeler, D. L. Nandi et J. W. Porter, *Arch. Biochem. Biophys.*, 85, 1962, 12 P.
(6) E. C. Grob, K. Kirschner et F. Lynen, *Chimia* (Aarau), 15, 1961, p. 308.
(7) A. A. Kandutsch, H. Paulus, E. Levin et K. Bloch, *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, p. 2507.
(8) E. C. Grob et A. Boschetti, *Chimia* (Aarau), 16, 1962, p. 15.
(9) B. H. Davies, T. W. Goodwin et E. I. Mercer, *Biochem. J.*, 87, 1963, p. 326.
(10) B. H. Davies, T. W. Goodwin et E. I. Mercer, *Biochem. J.*, 81, 1961, 40 P.
(11) E. I. Mercer, B. H. Davies et T. W. Goodwin, *Biochem. J.*, 87, 1963, p. 317.
(12) D. A. Beeler, D. G. Anderson et J. W. Porter, *Arch. Biochem. Biophys.*, 102, 1963, p. 26.
(13) D. G. Anderson et J. W. Porter, *Arch. Biochem. Biophys.*, 97, 1962, p. 509.
(14) Fourni par le Docteur Isler, Hoffman-La Roche, Bâle.
(15) L'éther de pétrole utilisé a été distillé et chromatographié sur gel de silice Merck, 0,2-0,8 mm contenant 20 % de nitrate d'argent.

(*Laboratoire de Chimie de la Faculté de Pharmacie de Nancy.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Composition en aminoacides de la lévane-sucrase (lévane : D-glucose fructosyltransférase) de* Bacillus subtilis. Note (*) de M. **Georges Rapoport**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La composition totale en aminoacides de la lévane-sucrase de *Bacillus subtilis* a été déterminée. L'enzyme ne possède pas de cofacteur dissociable ou non ni de copule glucidique.

Un certain nombre de transosylases ont été obtenues à l'état pur et leur composition en aminoacides a été déterminée. C'est le cas notamment de la phosphorylase de muscle ([1]), de l'α-amylase de diverses origines (*voir* par exemple revue de Fischer et Stein) ([2]) et de la β-galactosidase de *E. coli* ([3]).

Seule parmi les saccharases la lévane-sucrase de *Bacillus subtilis* (BS 5) a été obtenue à ce jour à l'état pur ([4]). Sa constitution en acides aminés soufrés, estimée après précipitation de l'enzyme marquée au ^{35}S à l'aide d'un sérum de Lapin anti-lévane-sucrase est de 1 résidu de cystine et de 10 résidus de méthionine ([5]).

Nous décrivons ici la composition totale de l'enzyme en aminoacides et l'échec de la mise en évidence d'un cofacteur ou d'une copule glucidique. L'analyse des aminoacides a été réalisée après hydrolyse totale de la protéine (HCl 6 N, 100°C, 24 h en tube scellé) par chromatographie sur échangeur d'ions selon la méthode de Piez et Morris [([6]), ([7])]. Les résultats sont indiqués dans le tableau I.

Le calcul du nombre de résidus par molécule d'enzyme a été effectué en prenant pour poids moléculaire la valeur de 40 000 ([4]). La quantité de tryptophane évaluée par la méthode de Spies et Chambers ([8]) est de 4 résidus par molécule de P. M. 40 000. Cette valeur a été confirmée par la technique spectrophotométrique de Goodwin et Morton ([9]).

L'examen du tableau I permet de constater en particulier :

1° Une forte proportion d'acides aminés diacides qui représentent environ 25 % en poids du total de la protéine, ce qui rend compte de la valeur du point isoélectrique de l'enzyme situé au-dessous de pH 4,0 ([4]);

2° L'existence de 5 résidus de méthionine, ce qui est en désaccord avec les résultats antérieurs. Après oxydation performique (550 μg de protéine dans 0,4 ml d'acide formique à 98 % + 0,1 ml d'eau oxygénée à 110 volumes; 3 h à la température ordinaire) l'analyse de l'hydrolysat indique la présence de 2 résidus d'acide cystéique, ce qui confirme la valeur trouvée au moyen du ^{35}S ([5]). Par contre, dans ces conditions, il n'y a pas de méthionine ni de méthionine sulfoxyde détectables;

3° La présence de 17 résidus de tyrosine; la méthode spectrophotométrique de Goodwin et Morton conduit à une valeur de 18 ± 1 résidus par molécule;

4° La présence de 7 résidus d'histidine.

La somme des différentes quantités d'aminoacides donne un P. M. de 40 300 ± 1800, ce qui indique qu'il n'y a pas eu de perte d'aminoacides, mise à part la méthionine, ni au cours de l'hydrolyse de la protéine ni au cours de l'analyse chromatographique.

TABLEAU I.

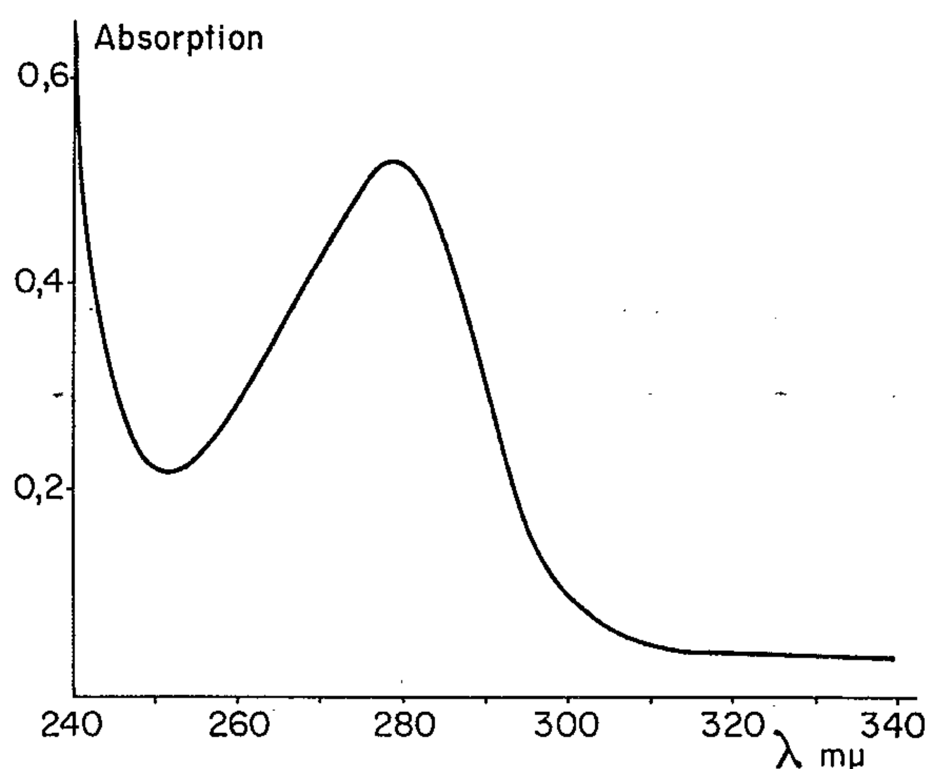
Composition de la lévane-sucrase en acides aminés.
(Moyenne de trois mesures effectuées avec 550, 550 et 860 μg de protéine).

Acides aminés.	Nombre de résidus.		Quantité d'acides aminés (g).	% d'acides aminés (en poids).
	par molécule de P. M. 40 000.			
Asp......	51 ± 2		5 860 ± 230	14,6 ± 0,57
Thr......	31 ± 1		3 140 ± 101	7,8 ± 0,25
Ser......	34 ± 1		2 960 ± 87	7,4 ± 0,22
Glu......	32 ± 1		4 125 ± 129	10,3 ± 0,32
Pro......	15 ± 1		1 450 ± 97	3,6 ± 0,24
Gly......	31 ± 0		1 770	4,3
Ala......	18 ± 0		1 280	3,2
$(Cys)_2$...	-	1 (a, b)	222	0,55
Val......	19 ± 1		1 880 ± 99	4,7 ± 0,25
Met......	5	10 (b)	1 310 (e)	3,3 (e)
Ileu......	15 ± 2		1 700 ± 226	4,25 ± 0,56
Leu......	24 ± 2		2 710 ± 226	6,8 ± 0,56
Tyr......	17 ± 1	18 ± 1 (c)	2 770 ± 163	6,95 ± 0,40
Phe......	16 ± 2		2 530 ± 294	5,9 ± 0,73
Lys......	32		4 100	10,2
His......	7		960	2,4
Arg......	6 ± 1		935 ± 156	2,3 ± 0,39
Try......	-	4 (c, d)	744	1,85
TOTAL...	363 ± 15 (e)		40 266 ± 1808 (e)	100,4 ± 4,5 (e)

(a) Dosage sous forme d'acide cystéique, après oxydation performique.
(b) Estimation effectuée avec une préparation de lévane-sucrase ^{35}S (5).
(c) Dosage selon Goodwin et Morton (9).
(d) Dosage selon Spies et Chambers (8).
(e) Calcul basé sur la valeur de 10 résidus de méthionine.

Le spectre d'absorption ultraviolet de la lévane-sucrase à pH 6,0 est représenté dans la figure 1. Nous observons un minimum à 252 mμ et un maximum à 276 mμ. Le rapport absorption à 276 mμ/absorption à 252 mμ est de 2,4. Le spectre à pH 6,0 ou en milieu alcalin (soude 0,1 N) est identique à celui de la sérumalbumine de Bœuf utilisée comme protéine

de référence. L'activité catalytique de l'enzyme, mesurée par la libération de glucose à partir du saccharose ([4]) n'est pas modifiée par dialyse prolongée, même en présence d'un agent complexant tel que l'éthylène-diamine-tétraacétate de sodium (1.10^{-3} M). Ceci exclut l'existence d'un cofacteur dissociable, masqué ou non par un métal. La lévane-sucrase ne contient pas de pyridoxal ni de pyridoxal-phosphate comme c'est le cas de la phosphorylase de muscle ([10]). Nous n'avons en effet constaté aucune formation de phénylhydrazone en appliquant la méthode de Wada et Snell ([11]) au surnageant obtenu après précipitation (acide perchlorique 0,3 N, 1 h à 0°C) de 5 mg de protéine. La quantité de protéine mise en jeu était



suffisante pour détecter 1 mole de pyridoxal ou de pyridoxal-phosphate par mole d'enzyme.

D'autre part, dans les préparations de lévane-sucrase possédant l'activité spécifique maximale, il n'existe pas de lévane détectable par les méthodes chimiques ([4]). La présence éventuelle d'aldoses a été également recherchée dans l'enzyme pure. Le dosage à l'orcinol utilisé dans le cas des glycoprotéines selon la technique de Winzler, modifiée par François et coll. ([12]) s'est montré négatif. Le dosage étant effectué sur 10 mg de protéine, la sensibilité de la méthode aurait permis de déceler un seul reste d'hexose par molécule d'enzyme. La lévane-sucrase ne possède donc pas de copule glucidique. D'ailleurs, la quantité d'azote mesurée par la technique de Nessler selon Johnson ([13]) représente 16 % du poids sec de l'enzyme, ce qui est très proche de la valeur moyenne indiquée pour les protéines.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

([1]) S. P. Velick et L. F. Wicks, *J. Biol. Chem.*, 190, 1951, p. 741.

([2]) E. H. Fischer et E. A. Stein, in *The Enzymes*, 2e éd., 4, 1960, p. 313 (P. D. Boyer, H. Lardy et K. Myrback, Eds, Academic Press, New York, N. Y.).

(3) K. WALLENFELS et A. ARENS, *Biochem. Z.*, 332, 1960, p. 247.
(4) R. DEDONDER, E. JOZON, G. RAPOPORT, Y. JOYEUX et A. FRITSCH, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 477.
(5) G. RAPOPORT, Y. JOYEUX et R. DEDONDER, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6009.
(6) M. P. Jolles (Laboratoire de Chimie Biologique de la Faculté des Sciences de Paris) a effectué la série des analyses.
(7) K. PIEZ et L. MORRIS, *Anal. Biochem.*, 1, 1960, p. 187.
(8) J. R. SPIES et D. C. CHAMBERS, *Anal. Chem.*, 21, 1949, p. 1249.
(9) T. W. GOODWIN et R. A. MORTON, *Biochem. J.*, 40, 1946, p. 628.
(10) E. H. FISCHER, A. B. KENT, E. R. SNYDER et E. G. KREBS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2306.
(11) H. WADA et E. E. SNELL, *J. Biol. Chem.*, 236, 1961, p. 2089.
(12) C. FRANÇOIS, R. D. MARSHALL et A. NEUBERGER, *Biochem. J.*, 83, 1962, p. 335.
(13) M. J. JOHNSON, *J. Biol. Chem.*, 137, 1941, p. 575.

(*Laboratoire des Polyosides, Institut Pasteur, Paris.*)

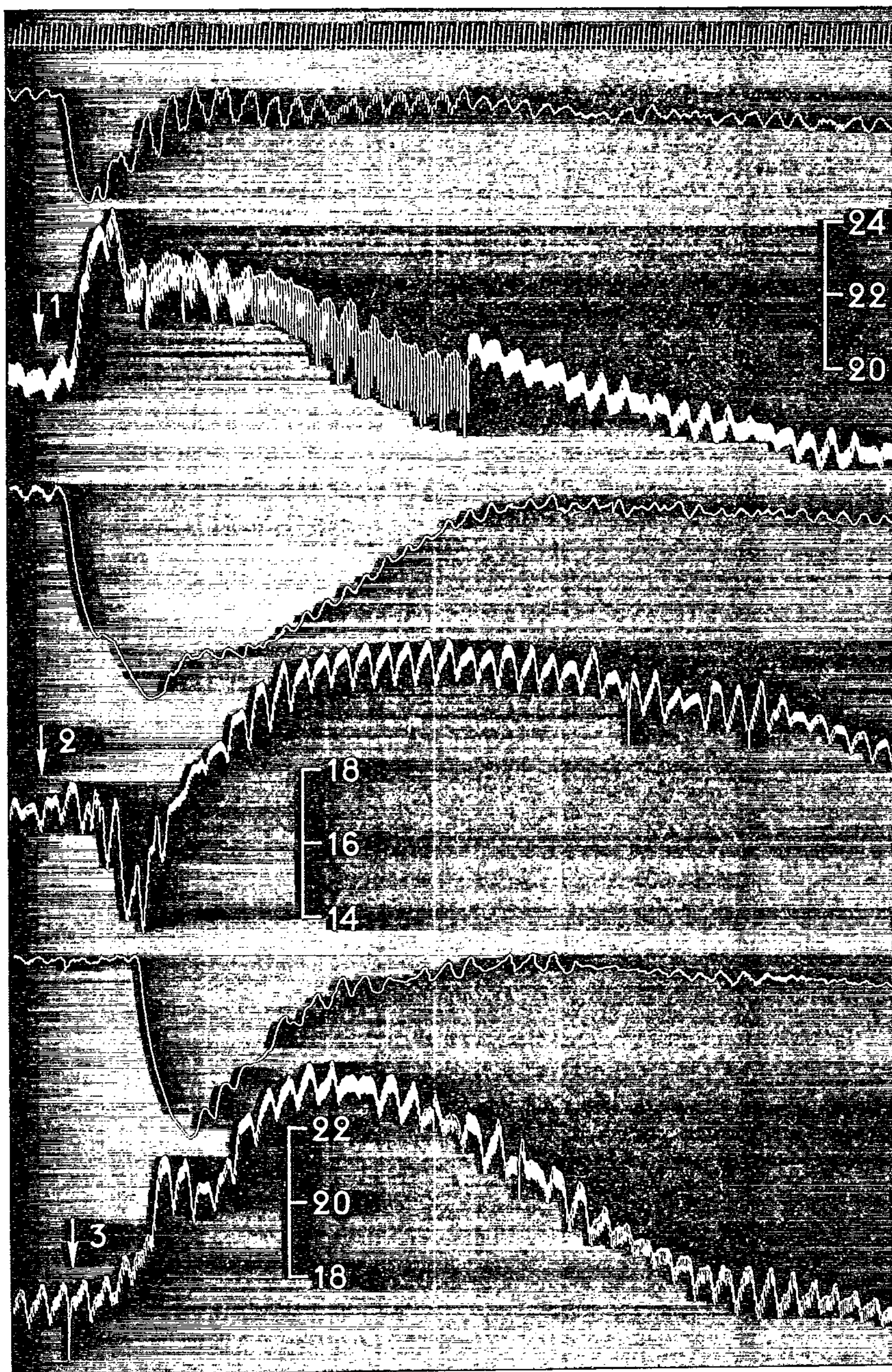
PHARMACOLOGIE. — *Sur l'action sympathicosthénique d'une Célastracée de l'Afrique orientale, le* Catha edulis *Forskal.* Note (*) de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

Le *Catha edulis* doit être ajouté à la suite des drogues que l'auteur désigne sous le nom de sympathicosthéniques.

Après avoir découvert que l'ibogaïne, principe actif essentiel de l'Iboga (*Tabernanthe Iboga* H. Baillon) augmente et prolonge non seulement l'action hypertensive et vasoconstrictive rénale de l'adrénaline ([1]) mais encore ses effets intestino-inhibiteurs ([2]), nous avons pu montrer qu'elle transforme en hypertension l'hypotension que l'adrénaline provoque chez l'animal soumis à l'action d'un sympathicolytique du groupe pharmacologique de la yohimbine. Nous avons été ainsi amené à penser qu'on pouvait voir dans cette sensibilisation du système nerveux sympathique la cause de l'action défatigante reconnue à l'Iboga et nous avons proposé de donner le nom de sympathicosthéniques aux drogues qui posséderaient cette action. Par la suite, nous avons pu constater que beaucoup de drogues tenues pour excitantes, défatigantes ou aphrodisiaques sont elles aussi des sympathicosthéniques. Il en est ainsi du Muira Puama (*Ptychopetalum olacoides* Bentham et *P. uncinatum* Anselmino) ([3]), de l'Atis (*Aconitum heterophyllum* Wallich) ([4]), de l'Angusture (*Galipea Cusparia* Saint-Hilaire) ([5]), du Niando (*Alchornea floribunda* Muller Arg.) ([6]), enfin de l'harmine ([7]), alcaloïde provenant de deux drogues de familles botaniques différentes : d'une part le Yagé (*Banisteria Caapi* Spruce ([8]), *Banisteriopsis inebrians* Morton ([9]), *Cabi paraensis* Ducke ([10])), d'autre part la Rue des Steppes (*Peganum Harmala* L.).

A cette liste déjà longue de sympathicosthéniques il convient d'ajouter une Célastracée qui est très largement utilisée dans les pays voisins de la mer Rouge et que Leloup ([11]) et Dujardin-Beaumetz ([12]) ont introduite voici plus d'un demi-siècle dans la thérapeutique scientifique en lui attribuant le pouvoir d'abolir le sommeil, de relever les forces et de soutenir l'activité musculaire. Connue sous le nom vernaculaire de Khat et sous celui taxinomique de *Catha edulis* Forskal, cette drogue augmente et prolonge non seulement l'hypertension adrénalinique mais encore la vasoconstriction rénale qui accompagne celle-ci.

Au début de l'expérience dont nous reproduisons ici le tracé nous avons constaté qu'après l'injection de 0,01 mg d'adrénaline, d'une part la pression carotidienne s'était élevée de 202 à 244 mm de mercure soit de 42 mm, et était revenue à son niveau initial en 98 s, d'autre part cette hypertension s'était accompagnée d'une diminution du volume rénal qui s'était traduite par un infléchissement de l'oncogramme dont la longueur était de 14 mm et la profondeur maximale de 15 mm.



Chienne de 6 kg, anesthésiée par le chloralose (12 cg/kg) bivagotomisée au cou et soumise à la respiration artificielle. 1re ligne : temps en secondes; 2e, 4e et 6e lignes : Oncogramme; 3e, 5e et 7e lignes : tensiogramme carotidien. On a injecté dans la saphène en 1 et 3, 0,01 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst; en 2, 12 ml d'un extrait aqueux à 1/10 de feuilles sèches de *Catha edulis*, extrait obtenu en soumettant, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, ces feuilles finement pulvérisées et mises en suspension dans 10 fois leur poids d'eau distillée : 1° à une coction au bain-marie de 3 h, 2° à une macération de 12 h, 3° à une nouvelle coction également au bain-marie celle-ci de 1 h, enfin 4° à une seconde macération celle-ci de 6 h; l'extrait ainsi obtenu étant filtré sur papier puis additionné de 0,80 g de chlorure de sodium par 100 ml. Tracé réduit de 10 %.

A la suite de l'injection intraveineuse de 2 ml/kg d'un extrait aqueux de feuilles desséchées de *Catha edulis* au 1/10 — extrait obtenu par coction au bain-marie de 3 h, macération de 12 h, deuxième coction au bain-marie de 12 h et deuxième macération de 6 h — la pression carotidienne subit deux modifications successives : dans la première, très peu durable, la pression s'abaisse de 172 à 137; dans la seconde, très prolongée, elle s'élève assez rapidement jusqu'à 216 mm soit à 44 mm au-dessus de son niveau initial et ne revient que lentement à ce niveau. Quant à l'oncogramme il témoigne pour nous de l'action vasoconstrictive rénale brusque, forte et prolongée du *Catha edulis*.

Chez l'animal ainsi soumis à l'action de l'extrait de *Catha edulis* la pression carotidienne à la suite de l'injection de la même dose d'adrénaline qu'auparavant, s'élève de 178 à 238, soit de 60 mm de mercure et ne revient qu'en 122 s à son niveau initial. L'oncogramme montre que la vasoconstriction rénale est, elle aussi, augmentée puisque la longueur de son infléchissement est de 45 mm et sa profondeur maximale de 25 mm.

Puisqu'il est acquis d'une part que le principe actif fondamental du *Catha edulis* est la *d*-nor-iso-éphédrine [13], d'autre part que l'éphédrine — dont l'action physiologique est peu différente de celle de la *d*-nor-iso-éphédrine — possède le pouvoir d'augmenter et de prolonger l'action hypertensive de l'adrénaline [14] et peut donc être considérée comme un sympathicosthénique, on doit admettre qu'il faut ranger le *Catha edulis* non point dans le groupe des stupéfiants [15] comme on l'a fait récemment pour des motifs beaucoup plus économiques que médicaux, mais dans celui des excitants corticaux dont les types sont la benzédrine et la pervitine, c'est-à-dire des substances chimiquement voisines de l'éphédrine.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) RAYMOND-HAMET, *C. R. Soc. Biol.*, 133, 1940 p. 426; *Bull. Acad. Med.*, 124, 1941 p. 243.
(2) RAYMOND-HAMET, *C. R. Soc. Biol.*, 135, 1941, p. 176.
(3) RAYMOND-HAMET, *C. R. Soc. Biol.*, 109, 1932, p. 1064.
(4) RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 215, 1942, p. 247.
(5) RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 218, 1944, p. 727.
(6) RAYMOND-HAMET, *Rev. internat. Bot. appliquée*, 32, 1952, p. 427.
(7) RAYMOND-HAMET, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 408.
(8) *Cf.* E. PERROT et RAYMOND-HAMET, *Bull. Sc. Pharmacol.*, 34, 1927, p. 337, 417 et 500.
(9) F. D. O'CONNEL et E. V. LYNN, *J. Amer. Pharm. Assoc.*, 42, 1953, p. 753.
(10) W. B. MORS et P. ZALTZMAL, *Bol. do Instit. de Quim. agricol.*, n° 34, Rio de Janeiro, 1954, p. 17.
(11) C. A. LELOUP, Le *Catha edulis* (*Thèse Dr Med.*, Paris, 1890) et *Bull. gén. Thérap.*, 119, 1890, p. 216.
(12) DUJARDIN-BEAUMETZ, Supplément au *Dictionnaire de Thérapeutique*, Paris, 1895, p. 167.
(13) O. WOLFES, *Arch. Pharm.*, 268, 1930, p. 81; F. T. VON BRUCKE, *Münch. Med. Wochenschr.*, 1, 1941/1, p. 544 et *Arch. exp. Pathol. und Pharmacol.*, 198, 1941, p. 100; K. WINTERFELD et G. BERNSMANN, *Arch. d. Pharm.*, 293, 1960, p. 291.
(14) K. SCHÜBEL, *Arch. exp. Pathol. und Pharmacol.*, 157, 1930, p. 113; J. C. MUNCH et W. H. HARTUNG, *Journ. Amer. Pharm. Assoc.*, 19, 1930, p. 356.
(15) *Le Monde*, 7 décembre 1956.

(*14, rue de la Glacière, Paris, 13e*),

TOXICOLOGIE. — *Relations possibles entre certains aspects de la toxicité d'*Amanita phalloides *Fr., et le métabolisme de la 5-hydroxytryptamine. Rôle éventuel des anti-enzymes.* Note (*) de MM. **Pierre Niaussat, Henry B. Lowsma**, Mme **Madeleine Niaussat** et M. **Georges Point**, présentée par M. Roger Heim.

Un rapprochement entre certains effets respectifs des toxiques amanitiens et de la 5-hydroxytryptamine, au moins en ce qui concerne les mécanismes enzymatiques cellulaires, peut présenter un intérêt conceptuel et peut-être même thérapeutique. A sa lumière, une modification expérimentale de la toxicité amanitienne semble devoir être rapportée à une action du type « métabolite-antimétabolite ».

Le métabolisme de la sérotonine peut, chez les Végétaux supérieurs, s'orienter depuis le 5-hydroxytryptophane jusqu'aux Amanitines (1). On sait aussi combien, au cours des intoxications par les Amanites phalloïdes, l'hypoglycémie est constante et importante. On sait enfin que la sérotonine administrée par voie intraveineuse chez le Mammifère, provoque également une hypoglycémie de longue durée, même en dehors de toute vasoconstriction périphérique (2).

Ces données amenaient à penser qu'il pouvait exister une analogie, sinon une relation, entre certaines propriétés de la 5-hydroxytryptamine et certains des phénomènes toxiques provoqués par les polypeptides à noyau indol d'*Amanita phalloides* Fr.

Disposant d'un extrait total aqueux d'*Amanita phalloides* de toxicité éprouvée, il devenait possible de contrôler cette hypothèse en essayant, *in vivo*, de potentialiser, ou, au contraire d'antagoniser les effets toxiques de cet extrait par des précurseurs, potentialisateurs, ou, au contraire, antimétabolites de la 5-hydroxytryptamine.

Notre protocole expérimental et les techniques utilisées ont été les suivants :

1. Établissement de la courbe-étalon de toxicité de l'extrait amanitien total (macération de carpophores d'*Amanita phalloides* Fr., pH 7) par injections intraveineuses de doses volumétriques (0,10 à 0,30 ml) chez 140 souris albinos.

Variations de cette toxicité *après utilisation d'un potentialisateur ou d'un antagoniste de la 5-hydroxytryptamine* préalablement injecté à l'animal. Comme potentialisateur, nous avons utilisé un inhibiteur de la mono-amino-oxydase (*Iproniazide*, 100 mg/kg I. P. 3 jours consécutifs avant injection du toxique). Comme précurseur, le *5-hydroxytryptophane* (60 mg/kg I. P. 1 h avant le toxique) et comme antagonistes deux antisérotonines, une Gramine (Donaxine, 2 g/kg I. P. en milieu légèrement acide) ou la *Céruloplasmine* (solution à 4 %; 1 mg/kg I. P.) dans les 3 jours précédant l'intoxication.

2. Recherche des variations éventuelles de l'hypoglycémie provoquée dans ces conditions, par rapport à l'hypoglycémie des animaux recevant uniquement le toxique amanitien. Microméthode de Folin-Wu selon S. Natelson. Ponction caudale par accupipette (0,02 ml). Nécessité d'une mesure statistique chez la Souris : 52 dosages témoins, 300 dosages essais.

3. Mise en évidence des éventuelles variations de l'élimination urinaire de l'acide 5-hydroxy-indol-acétique. Technique d'Udenfried selon S. Natelson. Résultats, en milligrammes, rapportés à la diurèse de 24 h, 16 souris par jour pendant 4 jours.

4. Étude histochimique de l'activité de certaines enzymes du foie des souris intoxiquées et préalablement traitées (succinique-deshydrogénase, β-hydroxybutyrique-déshydrogénase, phosphatases alcalines, DPNHase, G-6-Pase). Section au cryostat à —21°C (16 μ). Méthode de Balogh, Dudley et Cohen ([3]). 92 souris.

5. Enfin, étude anatomo-pathologique du lobule hépatique de ces souris (hématéine-éosine, PAS). 50 souris.

Nous avons obtenu les *résultats suivants :*

1° La *toxicité* de l'extrait amanitien est exprimée dans le tableau I.

TABLEAU I.

Mortalité % en fonction de la dose (ml) *d'extrait amanitien I. V.*

Extrait amanitien I. V. (cm³)	0,10.	0,11.	0,12.	0,14.	0,15.	0,16.	0,17.	0,18.	0,20.	0,30.
Mortalité (%)	20	30	40	40	60	60	65	68	80	100

2° *Modification de cette toxicité* par les potentialisateurs ou les anti-métabolites de la 5-hydroxytryptamine. Les résultats sont groupés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Modification de la toxicité par les potentialisateurs ou les antagonistes de la sérotonine.

Extrait amanitien.	Mortalité habituelle.	Mortalité après potentialisation.		Mortalité après antagonisme.	
		Iproniazide seul.	Iproniazide + 5 HTP.	Gramine.	Céruloplasmine.
0,12 ml	40 %	66 %	82 %	-	-
0,20 ml	80 %	-	100 %	20 %	4,5 %
n	140	30	15	17	15

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Histologie du parenchyme hépatique de la Souris au cours des intoxications expérimentales.

1. Foie Souris témoin (PAS × 7).
2. Foie Souris injectée Ext. Am. (PAS × 7).
3. Foie Souris Ext. Am. + I. M. A. O. (PAS × 7).
4. Foie Souris Ext. Am. + Céruloplasmine (PAS × 7).

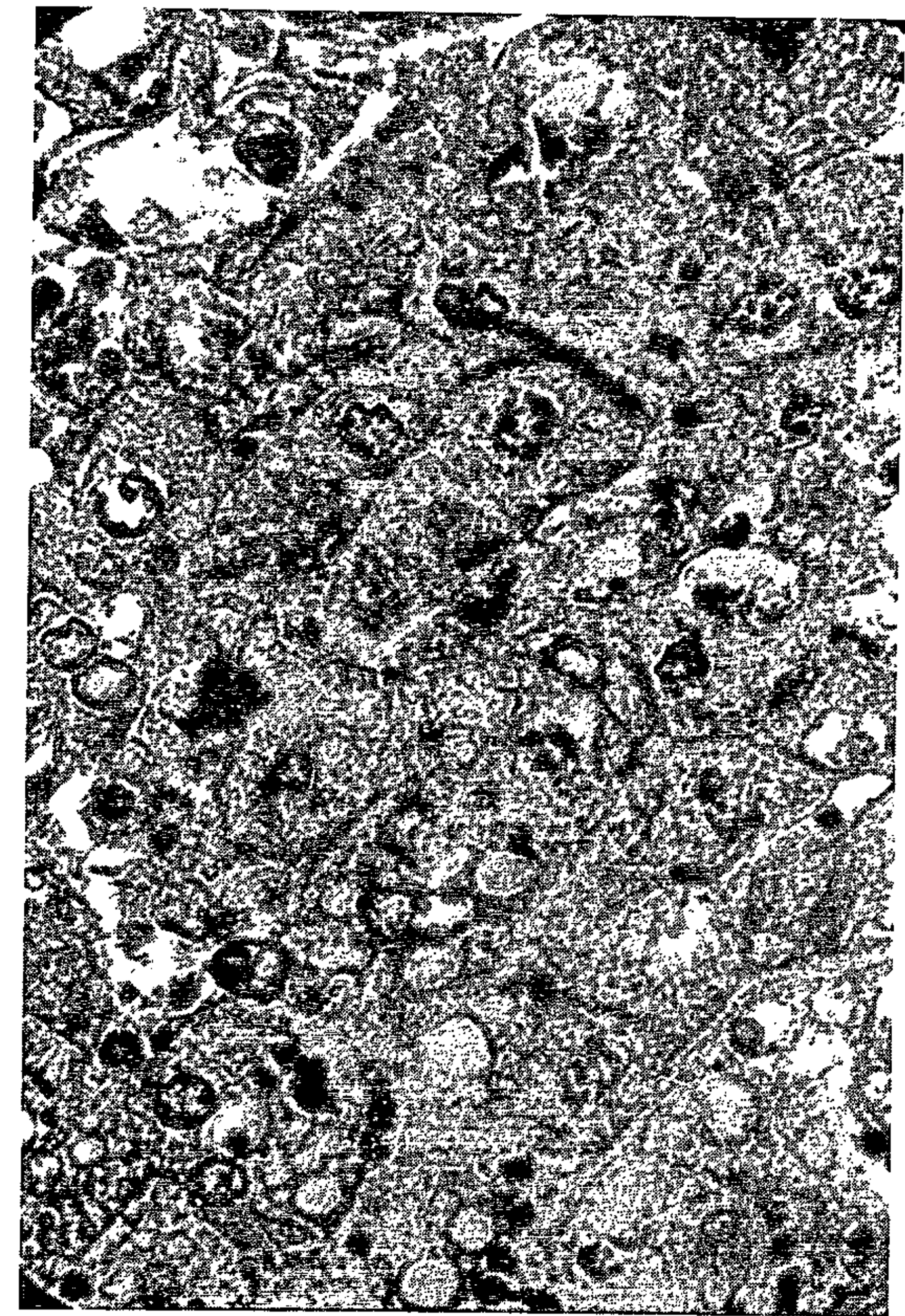


Photo. 2.



Photo. 1.

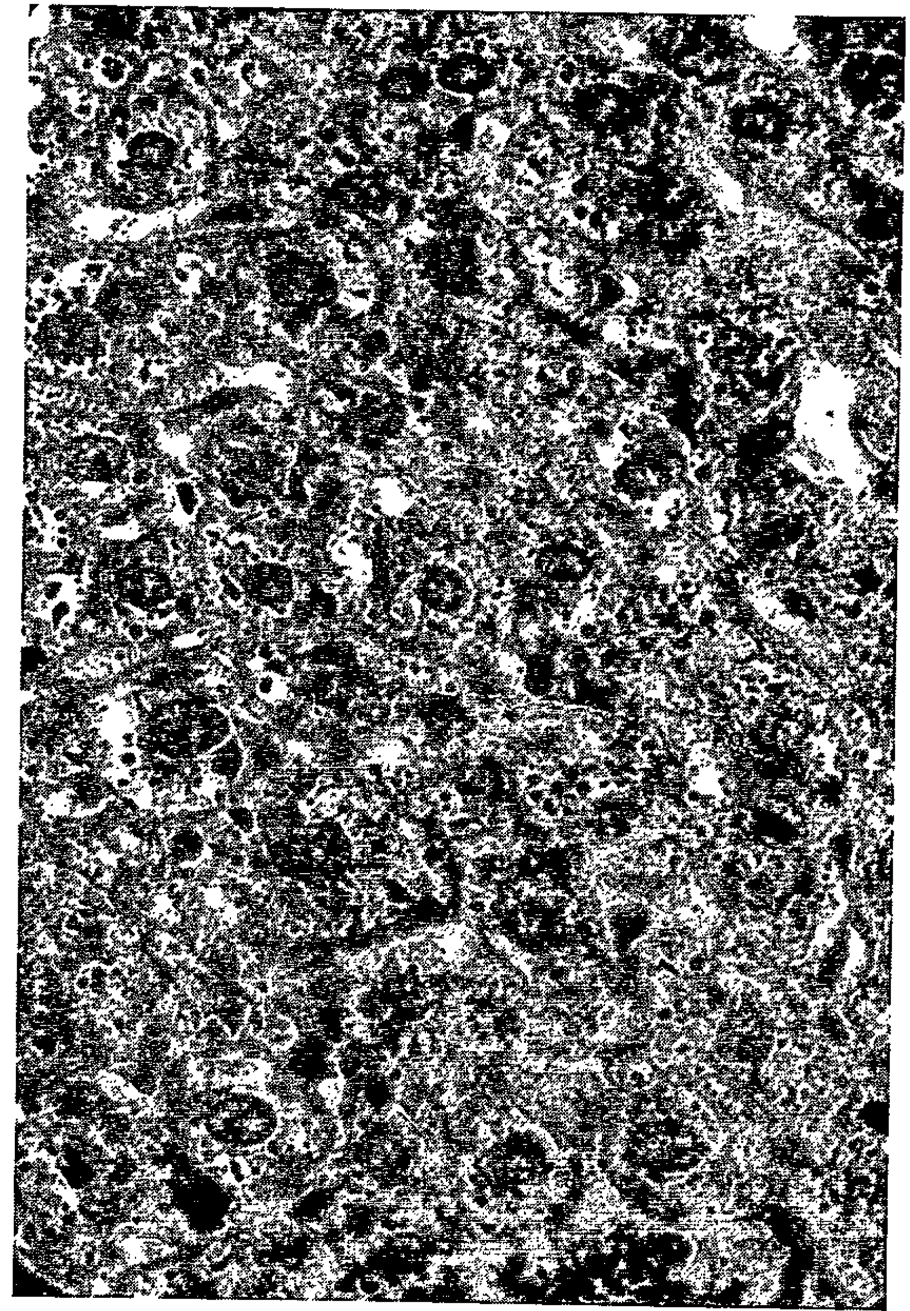


Photo. 4.

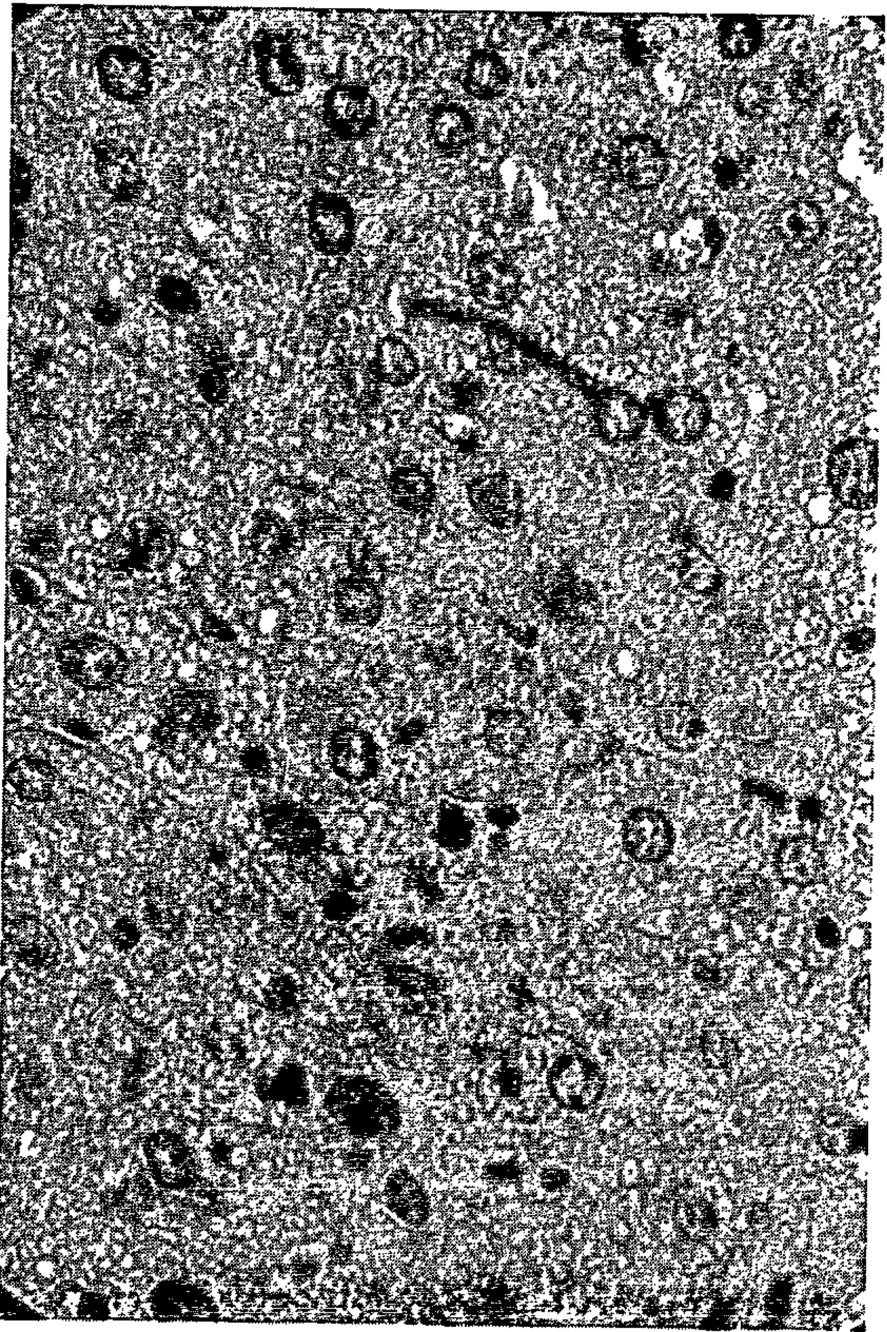


Photo. 3.

3° *Évolution de la glycémie.* — Les variations de la glycémie des souris sont résumées dans le tableau III.

TABLEAU III.

Modifications de l'hypoglycémie due aux toxiques amanitiens par utilisation préalable de potentialisateurs ou d'antagonistes de 5 HT.

Souris témoins : $\overline{m} = 1,20 \pm 0,47$ gr/l; $n = 52$.

		Avant injection.	2 h après injection.	24 h après.	48 h après.	72 h après.	96 h après.
Souris intoxiquées et traitées.	A...	$1,16 \pm 0,15$ $n = 9$	$1,02 \pm 0,63$ $n = 8$	$0,36 \pm 0,32$ $n = 8$	$0,53 \pm 0,28$ $n = 4$	$1,17 \pm 0,33$ $n = 4$	
	B...	$1,44 \pm 0,15$ $n = 10$	$0,26 \pm 0,16$ $n = 6$	$0,18 \pm 0,10$ $n = 5$	$0,62 \pm 0,08$ $n = 2$	-	-
	C...	$1,23 \pm 0,10$ $n = 8$	-	$0,92 \pm 0,16$ $n = 8$	$0,83 \pm 0,28$ $n = 10$	1,08	1,24
	D...	$1,17 \pm 0,13$ $n = 8$	-	$0,74 \pm 0,07$ $n = 8$	$0,77 \pm 0,23$ $n = 8$	1,53	1,37

A, extrait amanitien I. V. seul (0,20 ml); B, extrait amanitien + I. M. A. O.; C, extrait amanitien + Gramine; D, extrait amanitien + Ceruloplasmine.

Une analyse de variance entre ces quatre séries d'échantillons à la 24e heure donne pour $n = 29$ et à $P = 0,01$, $F = 17$. Les résultats sont également significatifs quand on oppose les groupes deux à deux, sauf pour A et B, ce qui semble bien indiquer qu'il ne s'agit là que de deux modalités plus ou moins graves du *même* mécanisme pathogénique.

4° *Évolution de l'exécution urinaire de l'acide 5-hydroxy-indol-acétique.* — Les résultats sont groupés dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

Excrétion urinaire d'acide 5-HIA *en fonction des conditions expérimentales.*

Séries.	Excrétion A-5-HIA ($\overline{m}$) pendant 5 jours.			Excrétion A-5-HIA ($\overline{m}$) 8 jours suivants.	
A........	$1,75 \pm 0,71$ mg/24 h	$n = 4$	Inj. Ext. amanitien i. v. 0,20 cm³	$3,05 \pm 2,66$	$n = 4$
B........	$3,43 \pm 1,73$ »	$n = 4$		$1,11 \pm 0,86$	$n = 4$
C........	$2,86 \pm 2,24$ »	$n = 4$		$2,30 \pm 0,63$	$n = 4$
D........	$0,91 \pm 0,62$ »	$n = 4$		$3,28 \pm 2,55$	$n = 4$

A, souris témoins; B, souris traitées Gramine I. P. C, souris traitées sérotonine I. P. (100 mg/kg); D, souris traitées Iproniazide I. P.

L'analyse générale de variance entre ces séries montre un F significatif (F 2,4) à $P = 0,05$. L'analyse groupe à groupe montre un F significatif à $P = 0,05$ entre le groupe B et les groupes A, C, D.

5° *Étude histochimique de l'activité enzymatique* (histogramme 1). — Les activités des phosphatases alcalines et des glucoses 6 phosphatases paraissent les plus modifiées. Les animaux traités par les antisérotonines conservent le plus souvent une activité enzymatique comparable à celle des témoins.

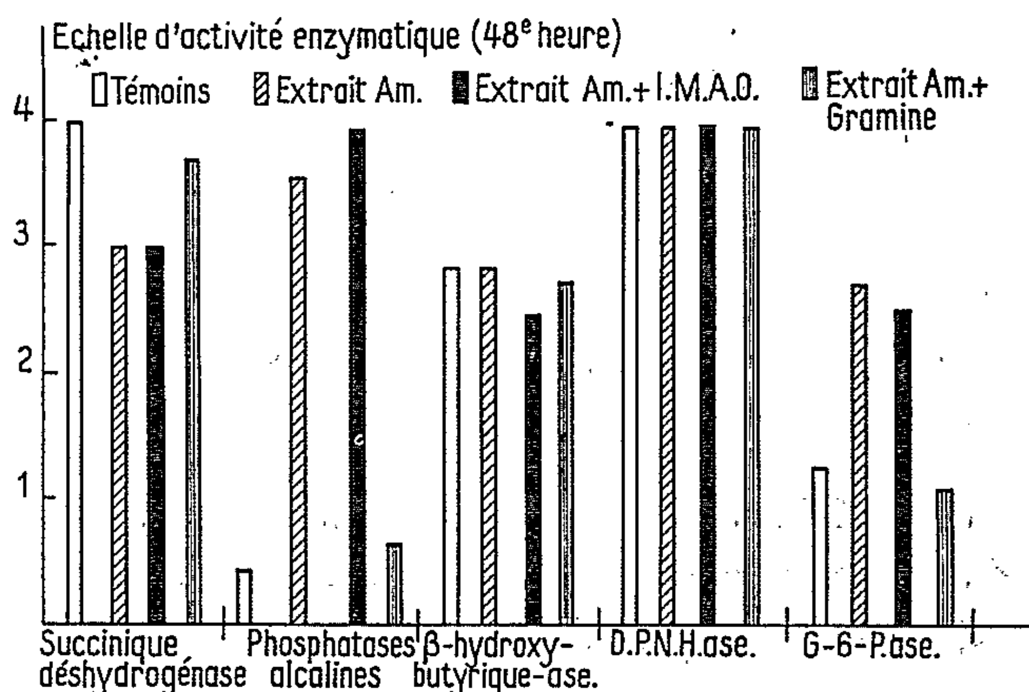
6° *Anatomo-pathologie du parenchyme hépatique* (entre la 48e et la 72e heure) :

Photo n° 1 : Séries témoins.

Photo n° 2 : Souris intoxiquées par l'extrait amanitien seul : dégénérescence panlobulaire et graisseuse, vacuolisation nucléaire, karyorexie, absence généralisée de glycogène à la réaction de Schiff.

Photo n° 3 : Souris intoxiquées et potentialisées par I. M. A. O. : état identique ou même majoré.

Photo n° 4 : Souris intoxiquées et traitées par antisérotonine : architecture proche de la normale, meilleure conservation du glycogène.



Histogramme 1 : activité enzymatique du parenchyme hépatique.

Conclusion. — La toxicité d'un extrait amanitien est modifiée chez l'animal par l'administration préalable d'antisérotonine ou de potentialisateur de la 5-hydroxytryptamine. D'une manière générale, cette toxicité est majorée par les I. M. A. O. et les précurseurs de la 5-HT, elle est diminuée par les antisérotonines.

— Ces modifications expérimentales de toxicité s'accompagnent de variations des perturbations provoquées par le toxique amanitien sur la glycémie et sur l'excrétion urinaire d'A-5-HIA.

— Elles s'accompagnent également de majoration ou d'atténuation des lésions provoquées au niveau du parenchyme hépatique, et modifient certaines activités enzymatiques dans ce domaine.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) S. Udenfriend, *5-hydroxytryptamine*, G. P. Lewis, éd., Pergamon Press, 1958, p. 43-49.

(2) P. Niaussat, J. Drouet et J. Berthou, *Agressologie*, II.3, 1961, p. 255-267.

(3) K. J. Balogh, H. R. Dudley et R. B. Cohen, *Laboratory investigations*, 10, 1961, p. 839-846.

(*U. S. Naval Medical Research Laboratory, Bethesda, Md.*
et *Division de Biologie générale et Écologie du C.R.S.S.A.*,
Muséum National d'Histoire naturelle,
57, rue Cuvier, Paris, 5e.)

MICROBIOLOGIE. — *Sur la fréquence de la lysogénie dans l'espèce nouvelle* Yersinia enterocolitica. Note (*) de MM. **Henri Mollaret** et **Pierre Nicolle** (1), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Contrairement à ce qui a été observé pour d'autres espèces du même genre, les souches de *Yersinia enterocolitica* sont souvent lysogènes. Leurs phages agissent sur de nombreuses autres souches de la même espèce, mais jamais sur celles dont ils dérivent. Ces circonstances permettent de penser qu'une lysotypie rationnelle et efficace de ces germes pourra être établie.

Introduction. — Sous les dénominations successives de *Bacterium enterocoliticum*, *Pasteurella pseudotuberculosis* type B, *Pasteurella* X, *germe* X et *Yersinia enterocolitica*, divers auteurs ont récemment décrit un groupe nouveau de germes étroitement apparentés au bacille de Malassez et Vignal (2). Ils possèdent en effet la même morphologie, la même mobilité lorsqu'ils sont cultivés à une température inférieure à 28° et la plupart des mêmes propriétés biochimiques, en particulier la même activité uréasique. Ils s'en distinguent par certaines particularités : attaque du saccharose et du cellobiose, absence d'attaque du rhamnose, de l'esculine et du mélibiose, décarboxylation de l'ornithine. Ils n'ont en outre aucune relation antigénique avec les bacilles de Malassez et Vignal et de Yersin.

Un autre caractère important du groupe bactérien étudié est la fréquence de la lysogénie. Aucun auteur n'a réussi jusqu'à présent, semble-t-il, à mettre en évidence la libération spontanée de bactériophage dans les milieux de culture par des souches du genre *Yersinia* : bacille de la Peste [Girard (3), Smith (4)] et bacille de Malassez et Vignal [Girard, (communication personnelle); Nicolle, Mollaret et Brault, (résultats inédits)] (5). Les recherches préliminaires qui font l'objet de cette Note indiquent que la lysogénie est au contraire très fréquente dans l'espèce nouvelle *Yersinia enterocolitica.*

Souches bactériennes. — Nous avons utilisé 83 souches de *Yersinia enterocolitica* isolées de l'Homme et de divers animaux (Lièvre, Chinchilla d'élevage, Porc, Chien) dans divers départements français, en plusieurs autres pays d'Europe, en Algérie et en Amérique du Nord.

Techniques. — Les cultures de 45 souches, ensemencées en eau peptonée (6), ont été filtrées sur bougie Chamberland L 3 après une incubation de 24 h à 27°C. Une goutte de chaque filtrat a été déposée sur des plaques de gélose préalablement ensemencées de façon massive avec des cultures de 24 h des 83 souches de notre collection. La lecture des résultats a été faite une première fois après 24 h et une seconde fois après 48 h d'incubation à 27°C. La seconde lecture est souvent nécessaire parce que l'action lytique de certains phages est lente à se manifester.

Plusieurs souches dont les filtrats avaient été négatifs ont été irradiées par les rayons ultraviolets suivant la méthode d'induction de la lysogénie décrite par Lwoff et ses collaborateurs.

Résultats. — 1° *Fréquence de la lysogénie.* — Sur les 45 filtrats, 27 ont exercé des effets lytiques se traduisant soit par la formation de plages (de 1 à plusieurs dizaines), soit par la lyse totale ou presque totale dans la couche continue de certaines souches au niveau des emplacements qui avaient reçu antérieurement les gouttes des filtrats. Après irradiation par les rayons ultraviolets de plusieurs souches qui n'avaient pas libéré de bactériophage spontanément, le nombre des souches reconnues lysogènes s'est élevé à 30. Le pourcentage de lysogénie a donc été de 66,66. Mais comme toutes les souches à filtrats négatifs n'ont pas été irradiées, on est en droit de penser que la fréquence de la lysogénie doit en réalité être encore plus grande.

2° *Spectres d'activité des filtrats des souches lysogènes.* — Les filtrats des souches lysogènes ont présenté une grande variété de spectres d'activité : plusieurs d'entre eux n'ont agi que sur une seule souche, variable avec les filtrats, parmi les 83 soumises à l'épreuve. D'autres ont exercé un effet lytique sur un certain nombre de souches. Enfin quelques-uns étaient doués d'un spectre d'activité beaucoup plus large : notamment ceux qui avaient été obtenus à partir de souches isolées du Lièvre dans plusieurs régions de France se sont montrés actifs sur plus de 70 souches. Mais, dans aucun cas, le phage d'un filtrat n'a exercé d'action sur la souche lysogène qui l'avait libéré, ce qui est conforme à la règle générale de l'immunité d'une souche à l'égard de son propre phage lysogène.

A plusieurs reprises, nous avons observé le même spectre d'activité pour des filtrats de quelques souches. Le plus souvent ces filtrats, identiques dans leurs propriétés lytiques, avaient été obtenus à partir de souches de même provenance animale et géographique.

3° *Spectres de sensibilité des souches à l'égard des filtrats des souches lysogènes.* — Ces spectres de sensibilité, également très variés, ont été parfois identiques pour des souches d'une même provenance. C'était le cas pour 14 souches isolées chez des porcs par A. Dickinson à Jouy-en-Josas, pour 9 souches isolées chez des chinchillas par H. Becht à Zürich et encore pour 9 souches isolées en Allemagne ches des chinchillas par O. Siegmann.

4° *Premiers essais d'une lysotypie de l'espèce* Yersinia enterocolitica *au moyen des phages isolés des souches lysogènes de cette espèce.* Les faits que nous venons de rapporter permettent de prévoir qu'une lysotypie rationnelle, c'est-à-dire mettant en jeu des phages de lysogénie isolés de la même espèce, pourra être établie. En vue de procéder aux essais préliminaires d'une telle lysotypie, nous avons préparé huit phages de lysogénie de spectres d'activité différents et nous les avons essayés, sans les diluer, sur un choix de souches de provenances diverses. Nous avons ainsi obtenu cinq images lysotypiques nettement distinctes. En adaptant les mêmes

phages à des souches variées et en utilisant chacun d'eux à la plus grande dilution produisant encore la lyse confluente sur la souche qui avait été utilisée pour la préparer à titre élevé (dilution de routine pour la lysotypie), le nombre des images lysotypiques et la précision de la méthode ne pourront manquer de s'accroître.

5° *Absence de pouvoir lytique des phages de lysogénie de l'espèce* Yersinia enterocolitica *pour diverses autres espèces bactériennes.* — Les huit phages de lysogénie, employés à titre élevé, se sont montrés dénués d'activité lytique sur 32 souches de bacille de Malassez et Vignal, 48 souches d'*Escherichia coli*, 16 souches de *Shigella dysenteriæ* et *paradysenteriæ*, 24 souches de *Salmonella typhi* et 10 souches de *S. paratyphi* B.

Tous ces faits confirment l'individualité du groupe de souches rassemblées sous le nom de *Yersinia enterocolitica*.

6° *Sensibilité commune des bacilles de Malassez et Vignal et de* Yersinia enterocolitica *à quelques phages de provenances diverses.* — Sur 25 phages, la plupart isolés de l'eau d'égout en utilisant des Bacilles de Malassez et Vignal comme souches propagatrices, les autres provenant de notre collection, un certain nombre (13 phages) ont exercé un effet lytique à la fois sur les deux espèces. Mais, alors que de nombreuses souches de la première espèce s'étaient montrées sensibles à chacun des phages, presque tous les phages actifs sur la seconde n'ont agi que sur un nombre très limité de souches (de 1 à 4 souches par phage actif sur les 25 éprouvées). Seul un produit commercial destiné à la thérapeutique, et qui était lui-même un mélange de plusieurs phages, était doué d'un spectre d'activité plus large (13 souches).

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Jacqueline Brault, Georges Brault et Colette Boennec.

(2) On en trouvera la bibliographie complète à ce jour dans l'article de l'un de nous (H. M.) (*Presse Médicale*, 72, 1964, p. 2913-2915).

(3) G. Girard, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1068-1071.

(4) D. A. Smith, *Nature*, 191, 1961, p. 522-523.

(5) Il convient de faire observer que l'absence de lysogénie du bacille de Massez et Vignal ne pourra pas être considérée comme certaine tant qu'on n'aura pas essayé d'induire la libération d'un phage éventuel par l'irradiation ultraviolette. C'est ce que nous nous proposons de faire prochainement.

(6) Peptone SC, marque « Réactifs ».

(*Institut Pasteur,*
Service de la Peste et Service des Bactériophages.)

VIROLOGIE. — *Étude en microscopie électronique de la multiplication des adénovirus d'origine humaine dans le foie du Hamster.* Note (*) de MM. **Jean Samaille, Emile Vivier, Daniel Dubois** et **André Petitprez**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La multiplication des adénovirus 2 et 5 a été observée en microscopie électronique dans les cellules hépatiques du Hamster nouveau-né, à condition d'injecter au minimum 10^8 doses infectieuses 50 % par voie sous-cutanée. Aucune image de replication virale n'a été mise en évidence après inoculation des adénovirus oncogènes 7, 12 et 18.

La découverte du pouvoir oncogène des adénovirus 12 (1), 18 (2) et 7 (3) chez le Hamster nouveau-né apporte le premier système expérimental qui permette *in vivo* et *in vitro* la transformation maligne de cellules animales sous l'effet d'un virus d'origine humaine. Il importe de préciser si ces virus qui induisent la transformation des cellules du Hamster sont également capables de s'y multiplier, d'autant plus que l'absence de pouvoir pathogène pour les animaux de laboratoire, et en particulier pour le Hamster, était jusqu'à maintenant considérée comme l'une des propriétés caractéristiques des adénovirus d'origine humaine; cependant Pereira (4) a montré que l'adénovirus 5 provoque chez le Hamster nouveau-né une infection mortelle, avec lésions des cellules hépatiques identiques à celles qu'on observe sur les cellules épithéliales humaines (He La ou KB) où le virus se multiplie. La présence de ces lésions n'est cependant pas suffisante pour faire la preuve de la réplication du virus que nous nous proposons d'établir par l'observation directe des virions en microscopie électronique. Notre travail concerne, en plus de l'adénovirus 5, les sérotypes 2, 7, 12 et 18.

Explication des Planches.

Planche I (*fig.* A, B et C).

Foie de Hamster infecté par l'adénovirus 5 (6e jour).
Fixation au Duboscq-Brazil. Coloration par l'hémalun-éosine.

Fig. A (G × 300). Infiltration périportale de mononucléaires.

Fig. B et C (G × 1200). Les flèches désignent les noyaux hypertrophiés présentant une masse centrale et des vacuoles périphériques qui constituent l'aspect en rosette.

Fig. D (G × 40 000). Micrographie électronique de cellule hépatique de Hamster, 9 jours après infection par l'adénovirus 5. Présence de particules virales isolées à l'intérieur du noyau. On observe, dans le caryoplasme, de nombreuses formations réticulaires osmiophiles (flèches).

Planche II (G × 30 000).

Micrographie électronique de cellule hépatique de Hamster 9 jours après l'infection par l'adénovirus 5. Présence de particules virales isolées (flèches) dans le noyau polylobé. N, noyau; mn, membrane nucléaire; m, mitochondrie; p, pores de la membrane nucléaire.

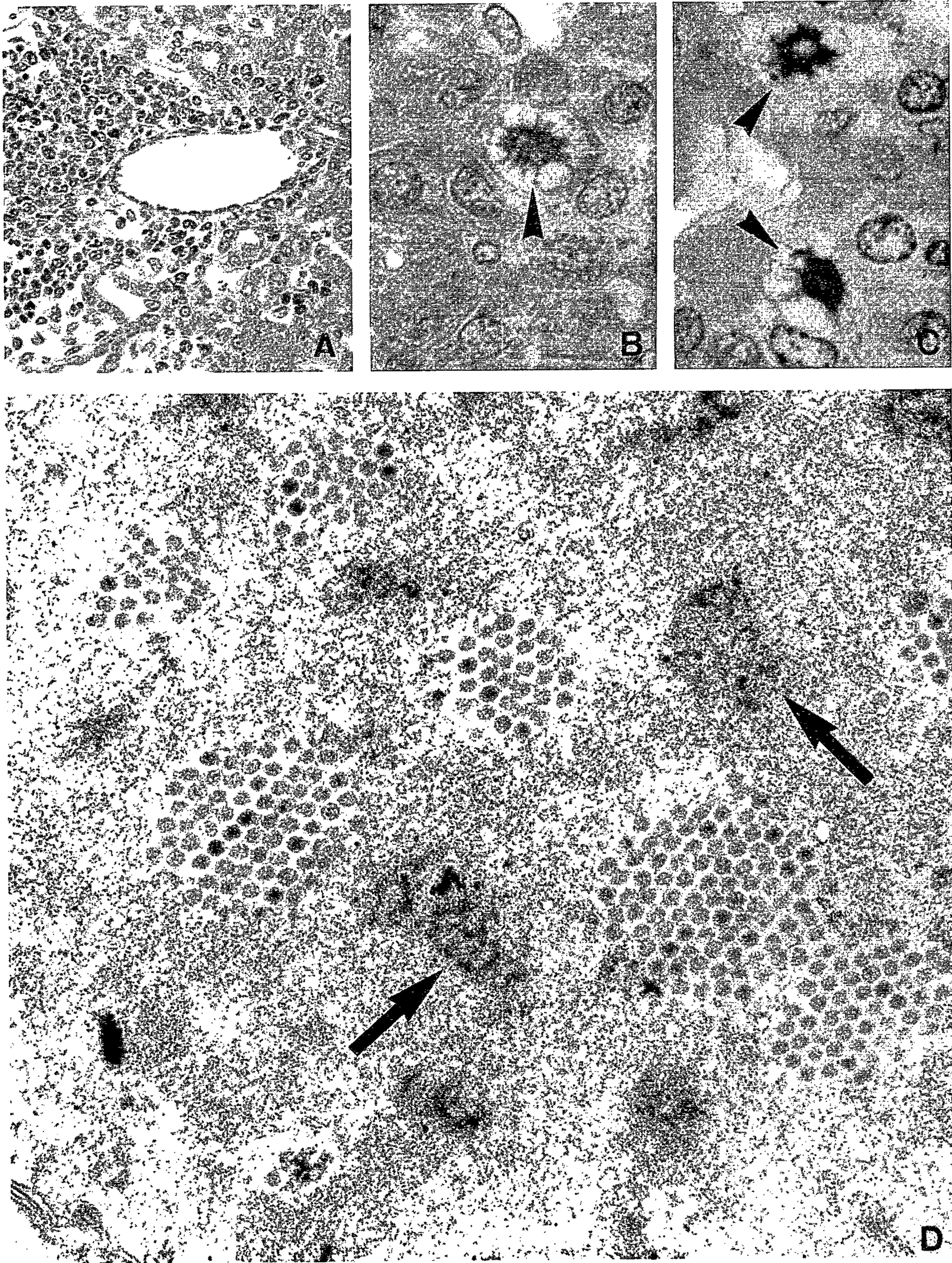
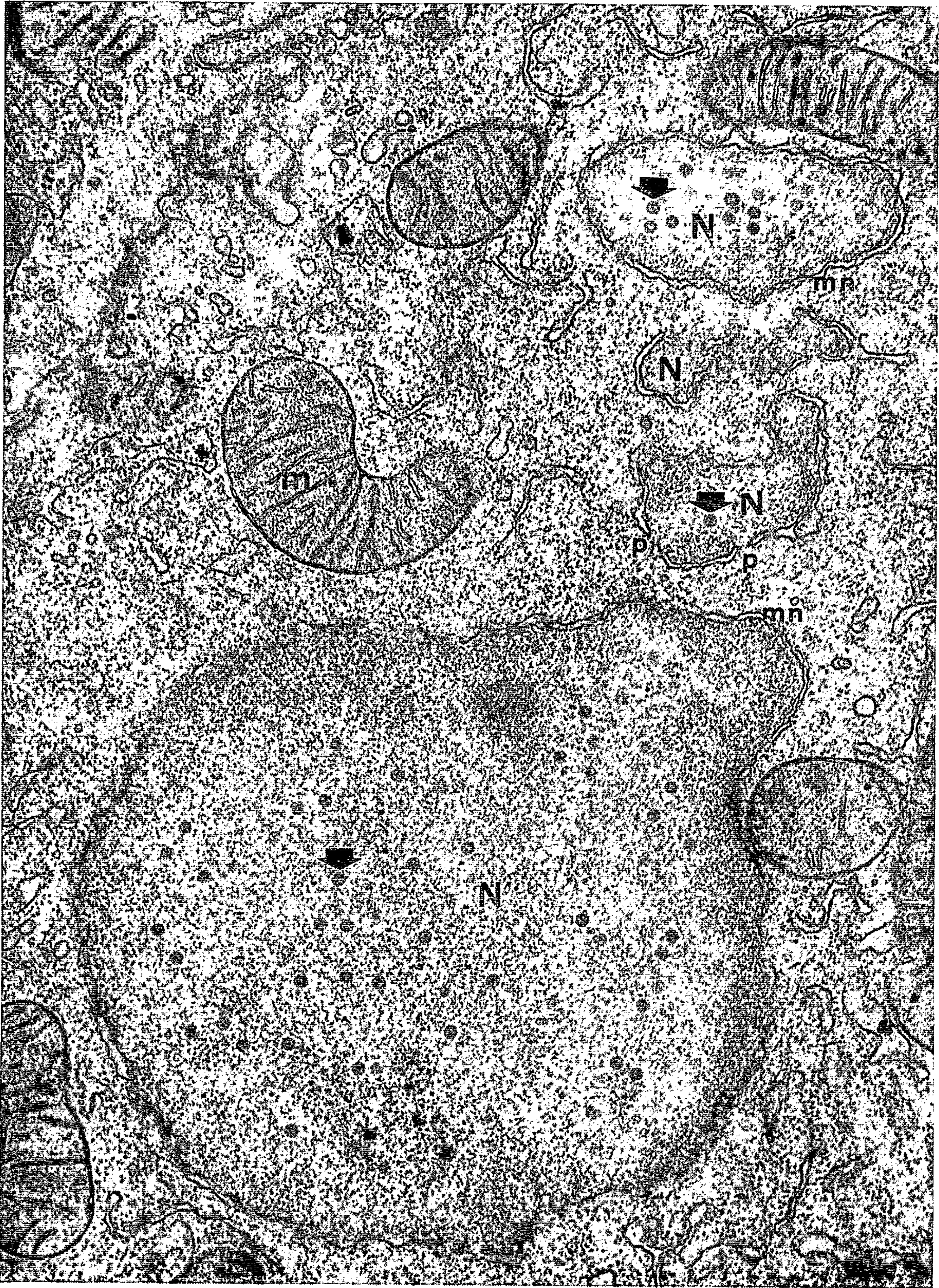

A
B
C
D

Planche II.



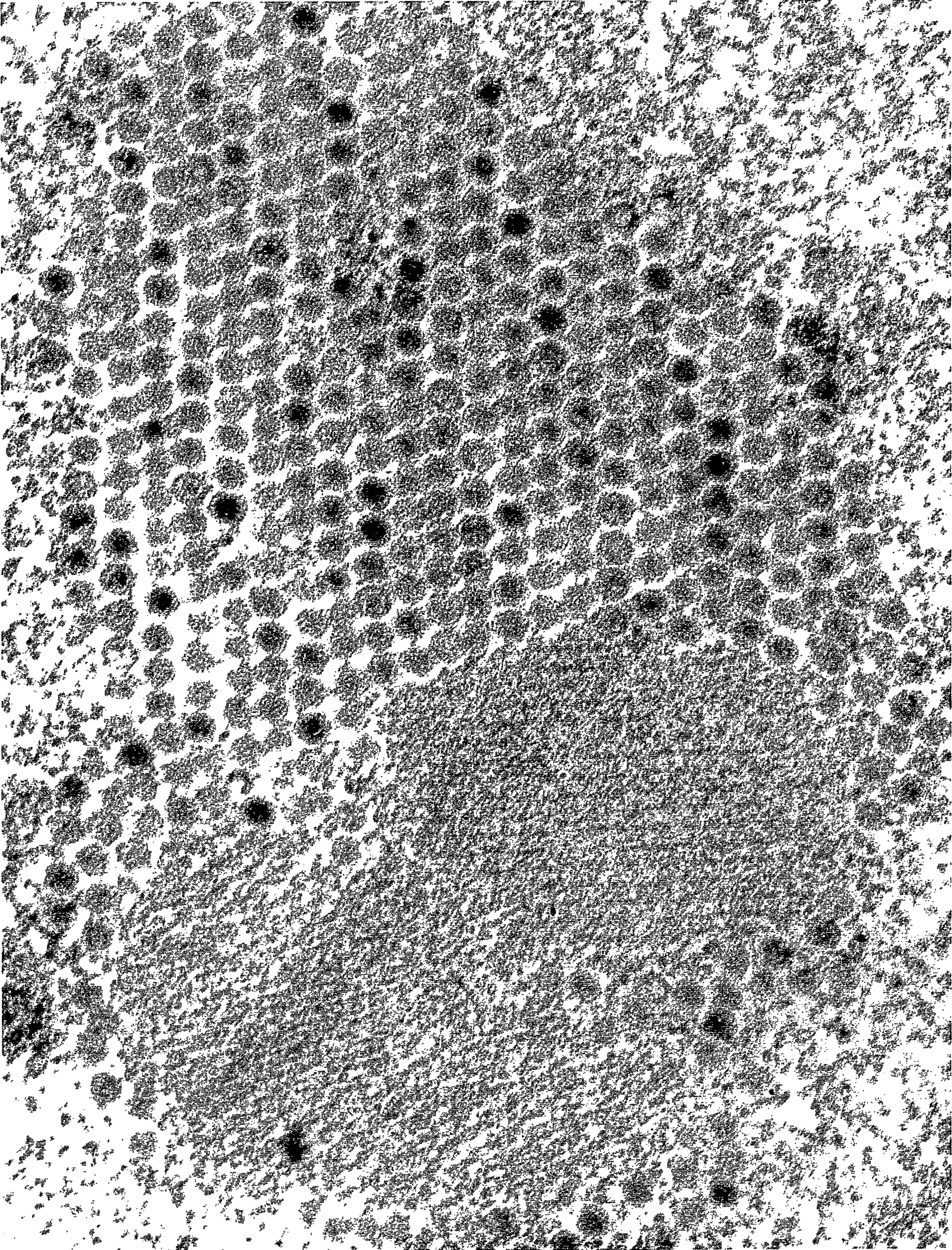


Planche III (G × 70 000).

Micrographie électronique. Même animal que celui de la figure D. Amas de particules virales qui entourent, à la partie inférieure de la figure, des formations de protéines disposées en réseau. Diamètre moyen des particules : 70 mμ. Espace entre les mailles du réseau : 42 mμ.

Toutes les préparations virales ont été obtenues sur cellules KB et partiellement purifiées par extraction en présence de fréon 113 (C_2ClF_3) selon une technique antérieurement exposée ([5]). Les titres infectieux, déterminés sur cellules KB après incubation de quatre semaines à 37°, sont les suivants : adénovirus 5, 10^{10} doses infectieuses 50 % (DI_{50}); adénovirus 2, $10^9 DI_{50}$; adénovirus 7, $10^8 DI_{50}$; adénovirus 12, $10^6 DI_{50}$; adénovirus 18, $10^7 DI_{50}$ par millilitre. Les hamsters nouveau-nés ont été inoculés à raison de 0,1 ml en injection sous-cutanée ou intraveineuse dans le sinus longitudinal supérieur. Les préparations destinées à l'examen en microscopie électronique ont été fixées par l'acide osmique tamponné selon Millonig, incluses dans l'épon selon Luft et colorées au plomb selon Karnovsky. Les coupes, d'une épaisseur moyenne de 60 mμ, ont été observées au microscope Hitachi HU 11 A à des grossissements directs compris entre 6 000 et 15 000.

Par voie sous-cutanée 82 hamsters ont reçu le jour de leur naissance $10^9 DI_{50}$ d'adénovirus 5 et 174 animaux ont reçu par la même voie $10^5 DI_{50}$ d'adénovirus 12.

Tableau I.

Mortalité après injection des adénovirus 5 et 12 chez le Hamster nouveau-né.

		2 jours.	10 jours.	30 jours.
Adénovirus 5 ($10^9 DI_{50}$) chez 82 animaux.	mortalité	14	49	68
	% mortalité	17	59	83
Adénovirus 12 ($10^5 DI_{50}$) chez 174 animaux.	mortalité	22	34	35
	% mortalité	12	20	20

Ces résultats confirment bien le pouvoir pathogène de l'adénovirus 5 décrit par Pereira. Aux 10e et 30e jours la mortalité est de 59 et 83 % en regard d'une mortalité de 20 % chez les animaux qui ont reçu l'adénovirus 12 et peuvent être considérés comme animaux témoins. Cette mortalité de 20 % est en effet celle que détermine le traumatisme et nous l'avons observée après injection de 0,1 ml d'eau physiologique. La mortalité du 30e jour tombe à 50 % quand la dose d'adénovirus 5 descend à $10^8 DI_{50}$ et elle est de 18 % (mortalité des témoins) quand la dose n'est plus que de $10^7 DI_{50}$.

Nous disposons de trois ordres d'observations qui montrent que le pouvoir pathogène de l'adénovirus 5 est lié à la multiplication virale.

En premier lieu, l'injection de virus dont le pouvoir infectieux a été détruit par chauffage à 56° n'augmente pas la mortalité par rapport à celle des témoins. En second lieu, la courbe d'élimination du virus chez les animaux inoculés (tableau II) montre une phase stationnaire qui correspond au maximum de mortalité entre le 4e et le 10e jour et qui implique pendant cette période un certain taux de multiplication. La chute brutale du titre infectieux entre le 10e et le 14e jour est liée à l'apparition des anticorps sériques.

TABLEAU II.

Quantité d'adénovirus 5 *extraite des viscères du Hamster après injection de* 10^9 DI_{50} (*moyenne de deux animaux*).

	Injection.	2 h.	2 jours.	4 j.	5 j.	9 j.	10 j.	14 j.
Titre du virus en DI_{50}.....	10^9	10^8	$10^{6,6}$	$10^{7,7}$	$10^{6,8}$	$10^{6,7}$	10^7	0
Anticorps sériques (fixation du complément).	–	–	–	–	–	0	0	+++

Comme Pereira nous avons observé des lésions histologiques : infiltration périportale de mononucléaires et inclusions intra-nucléaires dans les cellules hépatiques (*pl.* I, *fig.* A, B et C). Ces inclusions intra-nucléaires sont présentes entre le 2e et le 10e jour qui suivent l'inoculation de doses massives d'adénovirus 2 et 5. Nous ne les avons pas observées dans d'autres tissus (rate, thymus, rein, poumon) ni après injection des sérotypes 7, 12 et 18.

Ce sont, en dernier lieu, les études en microscopie électronique qui permettent d'affirmer que les lésions nucléaires sont bien liées à la multiplication virale, car nous retrouvons sur les planches I (*fig.* D), II et III, tous les stades de la biosynthèse de l'adénovirus 5 décrits par Morgan [6] sur cellules He La. La signification des formations cristallines de protéines reproduites au bas de la planche III demeure pour l'instant non précisée; cependant l'existence d'images de transition entre la particule virale complète et la structure simple du réseau et d'autre part le fait que les virions apparaissent à la périphérie de ce réseau permettent de penser que nous nous trouvons en présence d'une matrice sur laquelle s'effectue la biosynthèse du virus.

Aucun des animaux qui ont survécu à l'infection par les adénovirus 2 et 5 n'a présenté de tumeur après six mois d'observation. L'injection des adénovirus 7, 12 et 18 n'a jamais déterminé de lésions hépatiques mais elle induit, au point d'inoculation sous-cutanée, la formation de tumeurs malignes : dans 150 cas sur 172 pour l'adénovirus 12 et dans un délai de 1 à 3 mois, dans 7 cas sur 40 après 11 mois d'observation pour l'adénovirus 18 et dans 1 cas sur 40 après 9 mois d'observation pour l'adénovirus 7. Dans aucune de ces tumeurs la présence de particules d'adénovirus n'a été décelée. Nous insistons sur le fait que l'inoculum de ces virus oncogènes a toujours été inférieur à 10^7 DI_{50}; dans ces conditions, les

adénovirus 2 et 5 ne produisent pas non plus de lésions. Il est donc possible que les adénovirus 7, 12 et 18, soient en mesure de déterminer des lésions hépatiques à condition d'injecter 10^8 DI_{50}, ce que nous n'avons pu réaliser jusqu'ici sous le volume restreint de 0,1 ml inoculable au Hamster nouveau-né.

Il apparaît que le pouvoir pathogène de l'adénovirus 5 pour le Hamster nouveau-né est fonction exclusive du nombre de particules injectées. Celles-ci sont électivement concentrées par le système réticulo-endothélial hépatique, comme en témoignent les titrages effectués par Pereira dans chaque organe. Une autre preuve de l'affinité hépatique des adénovirus est apportée par le sérotype 12 qui, injecté par voie veineuse, induit dans tous les cas une tumeur localisée dans le foie. Le nombre de particules injectées doit être élevé sinon tous les virions sont phagocytés par les cellules de Küpffer. Selon ce que nous savons de la physiologie du système réticulo-endothélial, la pénétration dans les cellules hépatiques ne se produirait que par débordement des phagocytes. Enfin nous observons, sur les coupes histologiques, que les cellules hépatiques infectées sont toujours isolées; on sait, en effet, que les adénovirus sont très difficilement libérés par le noyau où ils se sont répliqués; ils sont donc incapables d'infecter les cellules avoisinantes et de provoquer des lésions extensives.

La manifestation du pouvoir pathogène sous l'effet d'un inoculum massif peut encore s'expliquer par la sélection de rares mutants seuls capables de se multiplier dans la cellule hépatique. Dans ce cas, des passages successifs sur foie de hamster devraient sélectionner une souche hautement virulente, ce que nous n'avons pu obtenir.

De cette série d'expériences nous pouvons conclure que le pouvoir pathogène de l'adénovirus 5 pour le Hamster nouveau-né ne se manifeste que si le nombre de cellules hépatiques détruites, après un seul cycle de multiplication virale, est suffisamment élevé. Il est fonction du nombre de particules qui pénètrent dans les cellules hépatiques après avoir franchi la barrière des cellules de Küpffer.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) J. J. TRENTIN, Y. YABE et G. TAYLOR, *Science*, 137, 1962, p. 835.

(2) R. J. HUEBNER, W. P. ROWE et W. T. LANE, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 48, 1962, p. 2051-2058.

(3) A. J. GIRARDI, M. R. HILLEMAN et R. E. ZWICKEY, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 115, 1964, p. 1141-1150.

(4) H. G. PEREIRA, A. C. ALLISON et J. S. F. NIVEN, *Nature*, 196, 1962, p. 244-245.

(5) G. BISERTE, R. HAVEZ, J. SAMAILLE, G. DESMET et R. WAROCQUIER, *Biochim. Biophys. Acta*, 93, 1964, p. 361-373.

(6) C. MORGAN, G. C. GODMAN, P. M. BREITENFELD et H. ROSE, *J. Exp. Med.*, 112, 1960, p. 373-381.

(*Laboratoires de Virologie et de Microscopie électronique de l'Institut Pasteur de Lille.*)

VIROLOGIE. — *Transmission du virus salivaire du Mulot* (Apodemus sylvaticus) *à la Souris*. Note (*) de Mme **Jeanne Raynaud** et M. **Claude Barreau**, présentée par M. Pierre Lépine.

Il a été possible de transmettre le virus salivaire de Mulot à des souris soumises à un traitement par l'acétate d'hydrocortisone, alors que le virus salivaire est très spécifique et n'avait jamais pu jusqu'à présent être transmis d'une espèce à l'autre. La nouvelle souche de virus obtenue est transmissible de souris à souris et peut être cultivée sur des cellules embryonnaires de Souris.

Le virus salivaire ou cytomégalovirus observé chez de nombreux rongeurs et insectivores et qui provoque chez les enfants une maladie dite maladie cytomégalique généralisée (M. C. G.), est extrêmement spécifique. Jusqu'à présent il a été impossible de le transmettre d'une espèce à l'autre. Les cultures de virus, réalisées par de nombreux auteurs [(1), (2)] ne réussissent que si elles sont faites sur des cellules homologues et à partir de ces cultures on ne peut infecter que l'espèce dont elles proviennent. Une seule exception cependant : un virus salivaire isolé chez un Cercopithèque (*Cercopithecus æthiops*) a pu être cultivé sur des cellules humaines et dans le sérum de ce Cercopithèque des anticorps ont été mis en évidence à la fois par l'antigène simiesque et par l'antigène humain (3).

Nous avions observé dans des expériences précédentes que le traitement par l'acétate d'hydrocortisone favorisait le développement du virus salivaire. C'est ainsi que cette hormone nous avait permis d'obtenir une maladie généralisée chez le Mulot qui ne présente normalement de lésions que dans ses glandes salivaires (4). Nous avons pensé alors que le traitement par la cortisone pourrait peut-être rendre possible le passage du virus d'une espèce à l'autre. Nous avons essayé en l'occurrence le passage du virus du Mulot à la Souris.

Matériel et méthode. — Les souris choisies pour l'expérience sont des souris de la lignée XVII de l'élevage sélectionné du Docteur Rudali à

Explication des Figures.

Fig. 1. — Cellules à inclusions nucléaires
dans le foie de Souris traitées par la cortisone et inoculées de virus salivaire de Mulot.
Col. Hémalun-éosine. (G × 610.)

Fig. 2. — Culture témoin de cellules embryonnaires de Souris.
Col. Hémalun-éosine. (G × 610.)

Fig. 3. — Culture de cellules embryonnaires de Souris inoculées de virus salivaire.
Évolution cytopathologique typique dans les noyaux.
Col. Hémalun-éosine. (G × 620.)

Fig. 4. — Dans la même culture, à un plus fort grossissement,
un noyau normal et deux noyaux à inclusions nucléaires.
Col. Hémalun-éosine. (G × 1200.)

l'Institut du Radium, et chez lesquelles nous n'avons jamais observé de contamination par le virus salivaire. 25 souris sont utilisées et réparties en 12 témoins et 13 traités. Elles sont toutes du même âge (trois mois) et prises dans les mêmes cages d'élevage.

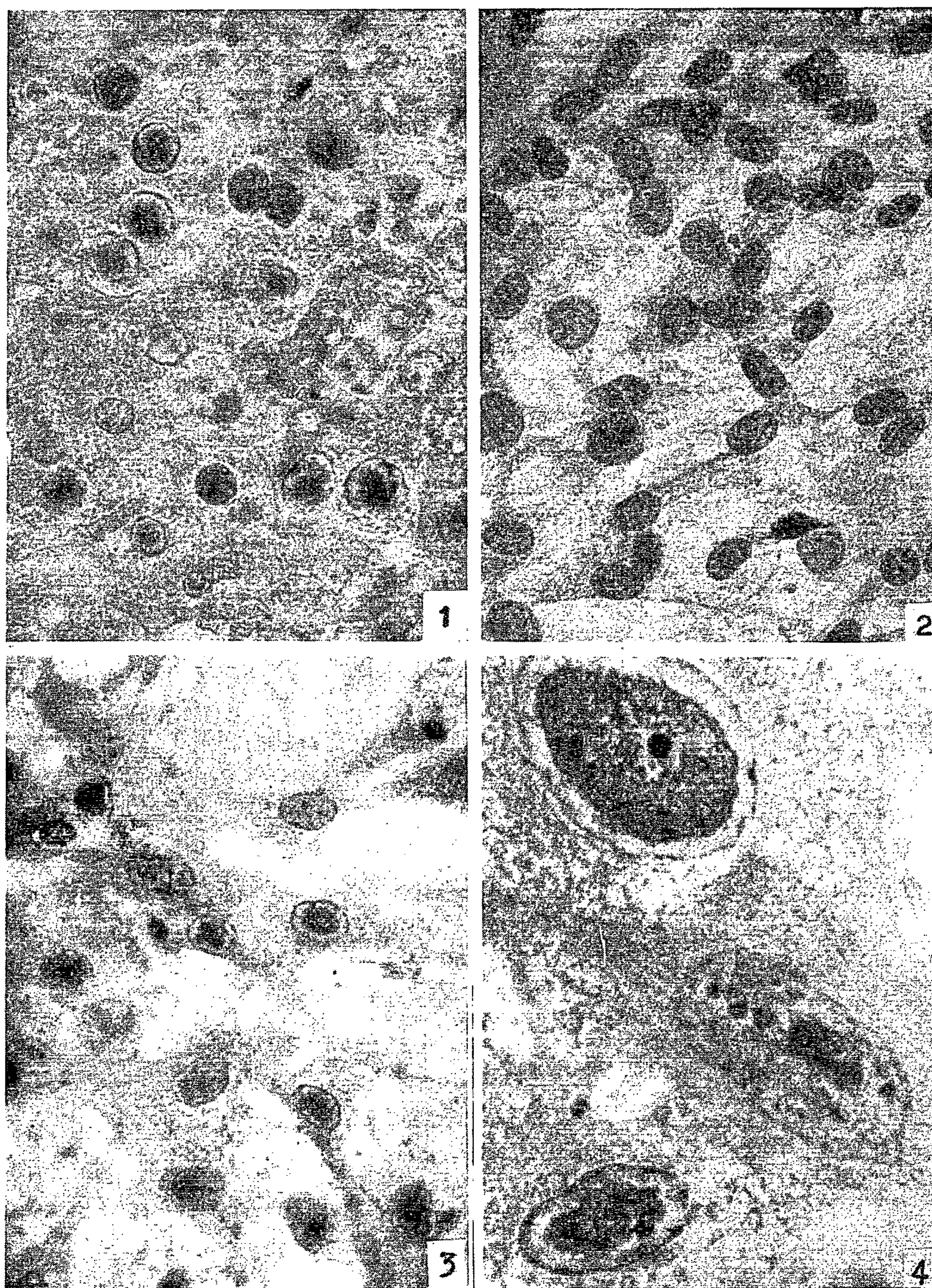


Fig. 1 à 4.

En ce qui concerne les traitées, elles reçoivent des injections d'acétate d'hydrocortisone (Roussel) à la dose de 0,5 mg par jour. Le traitement est commencé 6 jours avant l'inoculation du virus.

Dix mulots mâles adultes sont capturés à Sannois (Seine-et-Oise) et aux environs de Rennes. Ils appartiennent à des colonies dont la contamination a été vérifiée précédemment et chez lesquelles 90 % des mâles adultes sont contaminés. Leurs glandes salivaires sont prélevées, broyées, diluées dans de l'eau physiologique et l'émulsion obtenue est inoculée par voie intrapéritonéale aux souris à la dose de 0,25 ml. Le traitement par la cortisone est poursuivi après l'inoculation du virus mais à des doses plus faibles 0,25 mg par jour.

Les 12 souris témoins sont réparties en trois groupes : quatre souris ne reçoivent aucun traitement, quatre souris reçoivent des injections de cortisone aux mêmes doses que les traitées et pendant le même laps de temps, les quatre dernières sont inoculées par voie intrapéritonéale avec 0,25 ml de l'émulsion des glandes salivaires des mulots.

Résultats. — Les 12 souris témoins sont sacrifiées de 12 à 15 jours après leur mise en expérience. Aucune ne présente de cellules à inclusions nucléaires ni dans les glandes salivaires, ni dans le foie, ni dans aucun autre organe.

Sur les 13 souris traitées, 3 meurent 8 jours après l'inoculation du virus, les autres sont sacrifiées de 10 à 12 jours après cette inoculation. dix de ces souris présentent des lésions importantes dans le foie consistant chez les plus atteintes en une dégénérescence nécrotique avec présence de nombreuses cellules à inclusions nucléaires. Chez les autres on observe de petits foyers de nécrose entourés de cellules à inclusions (*fig.* 1). Une seule souris présente de plus des cellules à inclusions dans la rate. Nous n'avons trouvé de lésions cellulaires ni dans les reins, les surrénales, les poumons, ni dans les glandes salivaires.

A partir du foie et des glandes salivaires de ces souris : d'une part, nous en avons inoculé six autres par voie sous-cutanée chez lesquelles sont apparues, 12 jours après l'inoculation, les lésions typiques des glandes salivaires, d'autre part nous avons obtenu une culture de virus sur cellules embryonnaires de Souris.

La méthode de culture fut la suivante :

Le foie est broyé au mortier en présence d'eau physiologique, puis l'émulsion est légèrement centrifugée, le surnageant est inoculé à la dose de 0,1 ml, sur des cellules d'embryons de souris, de première explantation, entretenue dans du milieu à l'hydrolysat de caséine contenant 5 % de sérum de cheval.

Les cultures sont observées chaque jour au microscope. On observe un effet cytopathogène vers la fin du 4e jour, les cellules s'arrondissent, ont

un aspect « rabougris » et se décollent du verre. Vers le 6e jour, parfois avant, toute la couche se décolle complètement et flotte dans le milieu.

Après coloration à l'hémalun-éosine, les cellules présentent dès le 4e jour des inclusions intranucléaires typiques dans une proportion de 50 % environ. Dans le noyau apparaissent au début des inclusions nombreuses qui finissent par former très vite une masse homogène entourée d'un halo, on n'observe pas d'inclusion cytoplasmique (*fig.* 3 et 4). Nous avons réalisé trois passages sur cellules à partir des surnageants de culture, d'autres passages sont en cours.

Ainsi grâce à la cortisone nous avons pu transmettre le virus salivaire du Mulot à la Souris et nous avons obtenu une souche de virus qui a pu être cultivé sur cellules embryonnaires de souris et transmis de souris à souris.

Il reste à savoir si à partir de cette souche de virus, il serait possible d'infecter à nouveau des mulots ou si d'emblée le virus acquiert une spécificité pour la Souris.

Ces résultats s'ajoutent à tous ceux qui ont montré l'action très particulière de la cortisone sur l'évolution des virus, qui permet par exemple d'obtenir certains types d'infections chez des animaux normalement réfractaires (5) et dont le processus est encore discuté.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) M. Smith, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 86, 1954, p. 435 et 92, 1956, p. 425.

(2) M. Lelong, F. Lefage, P. Le Tan Vinh, P. Tournier et C. Chamy, *Acad. nat. Med.*, 144, 1960, p. 28.

(3) P. Black, J. Hartley et W. Rowe, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 112, 1963, p. 601.

(4) J. Raynaud, *Ann. Inst. Pasteur*, 107, 1964, p. 436.

(5) H. Green et J. Whiteley, *British. Med. J.*, 2, 1952, p. 538.

(*Service d'Embryologie expérimentale, Institut Pasteur, Sannois, Seine-et-Oise* et *Service des Virus, Institut Pasteur, Paris.*)

GÉNÉTIQUE MICROBIENNE. — *Étude génétique de mutants muqueux d'*E. Coli K 12. Note (*) de MM. **Guy Martin**, **Jean Guillaume**, **François Deschamps** et **Jean-Claude Derieux** [1], présentée par M. Pierre Lépine.

La synthèse du polyoside responsable de l'aspect muqueux des colonies de certains mutants d'*Escherichia coli* K 12 est sous le contrôle de deux gènes dont l'un est récessif et l'autre dominant.

Dans une Note précédente [2], nous avons décrit un mode d'obtention de mutants muqueux à partir de diverses souches d'*Escherichia coli* K 12. Ces mutants sont caractérisés par leur propriété de synthétiser en abondance à 30°C, sur milieu minéral une substance polyosidique constituée de glucose, galactose, fucose et d'un acide uronique, et de composition identique à celle produite à 15°C par certaines souches sauvages. Un polysaccharide similaire est de même formé par les sphéroplastes d'*E. coli* induits par la pénicilline, le glycocolle et certains acides aminés de la série D [3].

Chez les mutants muqueux, cette synthèse exagérée pouvait dès lors être liée à une déficience du mécanisme de régulation contrôlant la synthèse de ce polyoside. Nous avons recherché si cette hypothèse, émise par ailleurs par Markovitz [4] après l'étude de mutants apparemment similaires, mais d'origine différente, pouvait s'appliquer aux souches muqueuses que nous avions isolées.

Technique. — *Souches bactériennes.* — Divers mutants de la souche *E. coli* K 12 : HfrC, PA 602, 2000*x*17 k, 2000*x*74 m, 20 dog S (F-Lac^+), AB 23.451 (F-Lac^+-Pro_2^+-Ade^+) que nous devons à M. Jacob. Les croisements ont été effectués selon la technique de Jacob et Wollmann [5], les transductions par le phage P 1 kc selon celle de Lennox [6].

Le caractère muqueux (Mu^+) ne permettant pas de sélection, sa fréquence de transmission ne peut être mesurée directement. Pour en déterminer la position sur le chromosome bactérien, nous avons recherché sa fréquence d'apparition chez des recombinants sélectionnés pour divers caractères. Les résultats des analyses qui portent sur la sélection $T^+L^+S^r$, provenant de croisements entre cinq mutants Mu^+ d'HfrC et une souche $F^-Pro_1^-Lac^-Ade^-$ sont représentés sur le tableau I. Ils permettent de déduire que le gène intéressé par la mutation est situé entre les marqueurs Lac et Ade.

Les expériences de transduction entre la souche donatrice MG 8 et une souche $Lac^-Pro_2^-Ade^-$ (tableau II) montrent que les caractères Pro_2 et Lac, Pro_2 et Mu peuvent être transmis simultanément. Les recombinants Pro_2^+ ayant acquis Mu^+ sont Lac^-, ceux qui ont reçu le marqueur Lac^+ ne sont pas muqueux. Il semble donc que la séquence des gènes soit $Lac^-Pro_2^-Mu$. Les bactéries non muqueuses de la sélection Pro_2

TABLEAU I.

Pourcentage d'apparition des caractères muqueux, Pro_1, Lac, Ade *chez les recombinants* $T^+L^-S^r$ *provenant de croisements* HfrC $Mu^+ \times$ PA 602 Mu^-.

Souches donatrices.	Pro_1.	Lac.	Muc.	Ade.
MG 1 *bis*	64,8	42,5	41,7	17
MG 8	43,1	24,4	17,8	15,5
MM 4	38,3	21,9	16,1	10,7
MM 5	44,8	34,7	18,7	10,7
MP 1200	42,4	14,8	9,7	7,4

TABLEAU II.

Résultats de la transduction P 1 kc (MG 8) × 23 451 F^- *pour la sélection* Pro_2^+.

Type de colonie.	Caractère non sélectionné.	Nombre de colonies ayant acquis le caractère non sélectionné.	Nombre de colonies testées.	Pourcentage de clones possédant le marqueur non sélectionné.
Mu^+ et Mu^-	Mu^+	121	992	12,2
Mu^+	Lac^+	3	121	2,5
Mu^-	Lac^+	149	871	17,1

sont hétérogénotes. En effet, certains clones ségrègent des colonies muqueuses quand ils sont isolés sur le milieu utilisé pour la sélection. La mutation muqueuse de MG 8 est donc récessive, ce qui semblerait indiquer qu'elle a inactivé un gène régulateur.

Par repiquages successifs d'un *E. coli* K 12 porteur de l'épisome F-Lac^+ sur un milieu synthétique additionné de glycocolle pour une concentration finale de 0,1 M, nous avons isolé un autre mutant muqueux dont nous ignorons les relations avec la souche MG 8 et qui transmet les gènes Lac^+ et Mu^- à haute fréquence. Ces deux caractères peuvent ensuite être retransmis en série (tableau III). Les bactéries obtenus sont hétérogénotes

TABLEAU III.

Résultats des croisements entre les souches F-Lac^+ Mu^+ et F^- Lac^- Mu^-.

Donneur.	Récepteur.	Marqueur sélectionné.	Nombre de colonies muqueuses.	Nombre de colonies testées.	Pourcentage de colonies muqueuses.
20 dog S (F-Lac^+) Mu^+ ...	2000 × 17 k	Lac	296	325	91
20 dog S (F-Lac^+) Mu^+ ...	2000 × 74 m	Lac	173	234	73,9
2000 × 74 m (F-Lac^+) Mu^+ ...	2000 × 17 k	Lac	163	175	93,1
2000 × 74 m (F-Lac^+) Mu^+ ...	AB 23 451 F^-	Lac	163	172	94,7

car, dans leurs cultures, on observe la ségrégation de colonies Lac^- non muqueuses. Ces clones sont constitués de germes ayant perdu le facteur

sexuel, car leurs croisements avec une souche F^- ne donnent naissance à aucun recombinant. Ainsi, le caractère Mu^+ de cette souche est transmis avec l'épisome F^-Lac^+ et est dominant sur le gène normal.

De telles mutations muqueuses ont déjà été obtenues antérieurement [(4), (7), (8)] par des méthodes différentes des nôtres. Markovitz, en particulier, a montré qu'un des gènes porteurs de cette mutation était lié à Pro_2 et récessif, aboutissant ainsi à la conclusion que le locus intéressé est un gène régulateur. Les résultats que nous avons obtenus semblent prouver que la souche muqueuse MG 8 est similaire à celles étudiées par cet auteur.

L'existence d'une mutation muqueuse différente de celle portée par la souche MG 8 et dont nous avons pu montrer la dominance sur le gène normal apporte une preuve supplémentaire à la réalité de l'hypothèse que nous avons émise. En effet, si le schéma de la régulation de Jacob et Monod (9) s'applique à la synthèse du polyoside muqueux, on peut admettre que cette mutation a inactivé un gène opérateur.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle F. Henaux.

(2) J. C. Derieux, J. Guillaume, G. Martin, F. Wattel et G. Lefranc, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3663.

(3) J. Guillaume, J. C. Derieux, G. Martin, M. Catsaras, et M. F. Scherperel, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3885.

(4) A. Markovitz, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 51, 1964, p. 239.

(5) F. Jacob et E. Wollmann, *Sexuality and the genetics of bacteria*, Academic Press, NewYork, 1961.

(6) E. S. Lennox, *Virology*, 1, 1955, p. 190.

(7) S. M. Beiser et B. D. Davis, *J. Bact.*, 74, 1957, p. 303.

(8) R. V. Sapelli et W. F. Goebel, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 52, 1964, p. 265.

(9) F. Jacob et J. Monod, *J. Mol. Biol.*, 3, 1961, p. 318.

(*Laboratoires de Génétique et de Chimie bactérienne de l'Institut Pasteur, 20, boulevard Louis-XIV, Lille, Nord.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 25 JANVIER 1965.

PRÉSIDENCE DE M. JACQUES TRÉFOUËL

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **André Gougenheim** : Éloge de **Charles Jacob**, prononcé en la séance de l'Académie des Sciences d'Outre-Mer, le 2 octobre 1964 ;

— par M. **Waclaw Sierpinski**, une collection de tirages à part et deux volumes intitulés : *A selection of problems in the theory of numbers* traduction de M. A. Sharma et *Elementary theory of numbers*, traduction de M. A. Hulanicki.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Hommage à Jean Orcel*, Paris 20 octobre 1964.

2° Mémorial des sciences mathématiques; *La régularité moyenne dans la théorie métrique*, par M. W. J. Trjitzinsky.

3° Conférence donnée au Palais de la Découverte le 9 mai 1964 : *M. J.-P. Flourens, J. E. Purkynè et les débuts de la physiologie de la posture et de l'équilibre*, par M. Vladislav Kruta.

4° Acta Facultatis Medicæ Universitatis Brunensis : *Beginnings of the scientific carreer of J. E. Purkynè, Letters with friends from the Prague, years* 1815-1823, par M. Vladislav Kruta.

5° Organisation européenne pour la Recherche Nucléaire : *A la recherche de l'infiniment petit*, par M. Roger Anthoine.

6° *Adanson : ses travaux sur les Blés. Ses observations sur l'Orge miracle*, par M. J. P. Nicolas.

DÉSIGNATIONS.

Sont désignés pour représenter l'Académie :

M. **Jacques Butterlin**, Directeur de l'École Normale Supérieure de Saint-Cloud, à la 4e Session des Congrès Internationaux de Géologie des Caraïbes, qui aura lieu du 28 mars au 3 avril 1965, à Port of Spain (Trinité).

M. **Clément Bressou** au 84e Congrès annuel de l'Association française pour l'avancement des sciences qui se tiendra à Tours du 5 au 10 juillet 1965.

M. **Paul Lévy** à la 35e Session de l'Institut international de Statistique qui aura lieu à Belgrade du 14 au 22 septembre 1965.

A 16 h 15 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de Botanique, par l'organe de M. **Roger Heim** présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *Raoul Combes :*

En première ligne.......... M. **André Aubreville**

En deuxième ligne ex-æquo *et par ordre alphabétique*.. MM. **Roger Buvat**, **Marius Chadefaud**, **Pierre Chouard**, **Pierre Crété**, **Roger Ulrich**

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à 17 h 25 m.

L. B.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

ALGÈBRE. — *Classification des groupes de Demuškin* [1].

Note (*) de M. **John Labute**, présentée par M. Jean Leray.

La classification des groupes de Demuškin [2] est complète, sauf pour les groupes d'invariants (2N, 2). Le but de cette Note est de compléter cette classification, en montrant que les groupes d'invariants (2N, 2) sont, eux aussi, déterminés par N et Im(χ).

Comme dans [2], on étudie les relations. Plus précisément :

Théorème 1. — *Soit r un élément du pro-2-groupe libre* F *de rang* 2N, *avec* $N \geq 1$, *soit* R *le sous-groupe distingué fermé engendré par r, et soit* $G = F/R$. *Supposons que* G *soit un groupe de Demuškin d'invariants* (2N, 2), *soit* $\chi : F \to \mathbf{U}_2$ *l'homomorphisme associé au module dualisant de* G, *et soit* $A = \mathrm{Im}(\chi)$. *Il existe alors un système de générateurs* $x_1, \ldots, x_{2N}$ *de* F *tel qu'on ait* [3] :

(i) $$r = x_1^{2+2^f}(x_1, x_2)\ldots(x_{2N-1}, x_{2N}) \quad si \quad (A : A^2) = 2,$$

avec f entier ≥ 2, *ou égal à* ∞ (*on convient que* $2^\infty = 0$);

(ii) $$r = x_1^2(x_1, x_2)x_3^{2^f}(x_3, x_4)\ldots(x_{2N-1}, x_{2N}) \quad si \quad (A : A^2) = 4,$$

avec f entier ≥ 2.

De plus, dans (i) *et* (ii), *des valeurs distinctes de f correspondent à des groupes de Demuškin non isomorphes.*

Nous nous bornerons à esquisser la démonstration du cas (ii); celle de (i) est analogue.

Soient $X = \mathrm{Ker}(\chi)$, $E = X/(X, X)$, $\Gamma = F/X$, $\Lambda = \mathbf{Z}_2[\Gamma]$ (algèbre complétée [4] de Γ sur $\mathbf{Z}_2$); E est un Γ-module topologique : si $\xi = \bar{x} \in E$ et $\alpha = \bar{y} \in \Gamma$, $\alpha.\xi$ est l'image de $y^{-1}xy$ dans E. Il en résulte que E est un Λ-module.

Les méthodes de Demuškin permettent de choisir les générateurs $x_1, \ldots, x_{2N}$ de F de telle sorte qu'on ait

$$r = x_1^{2+\beta}(x_1, x_2)x_3^{2^f}(x_3, x_4)\ldots(x_{2N-1}, x_{2N}),$$

où $\beta \in 4\mathbf{Z}_2$ et où f est un entier ≥ 2 ou bien ∞. La condition $(A : A_2) = 4$ entraîne $N \geq 2$, $f \neq \infty$, et $v_2(\beta) \geq f$. Le groupe A est égal à $\{\pm 1\} \times \mathbf{U}_2^{(f)}$, où $\mathbf{U}_2^{(f)}$ désigne l'ensemble des unités 2-adiques congrues à 1 mod 2^f. On peut supposer que $\beta \neq 0$, et que $N = 2$.

Soit b l'unique entier 2-adique tel que $(1-2^f)^b = 1+\beta$, et soit $y_2 = x_2 x_4^{-b}$, $y_i = x_i$ pour $i \neq 2$. Les y_i forment un système de générateurs de F, et l'on a

$$\chi(y_1) = 1, \qquad \chi(y_2) = -1, \qquad \chi(y_3) = 1, \qquad \chi(y_4) = (1-2^f)^{-1},$$
$$r = y_1^{2+\beta}(y_1, y_2)(y_1, y_4^b)\, y_3^{2^f}(y_3, y_4)(y_1, y_4^b)((y_1, y_4^b), y_2)\, e_0 \qquad \text{avec} \quad e_0 \in (X, X).$$

Si H est le sous-groupe de Γ engendré par $S = \bar{y}_2$ et K le sous-groupe de Γ engendré par $\gamma = \bar{y}_4$, on a $\Gamma = H \times K$, et $H \cong \mathbf{Z}/2\mathbf{Z}$, $K \cong \mathbf{Z}_2$. On a donc

$$\Lambda = \mathbf{Z}_2[S] \otimes \mathbf{Z}_2[[T]], \qquad \text{avec} \quad T = \gamma - 1.$$

Si $\bar{r}$ (resp. $\bar{y}_1$, $\bar{y}_3$) désigne l'image de r (resp. y_1, y_3) dans E, on a

$$\begin{aligned}\bar{r} &= [2 + \beta + (1+T)^b - 1 + (S-1)((1+T)^b - 1) + S - 1]\,\bar{y}_1 + (2^f + T)\,\bar{y}_3 \\ &= (1 + \beta + S(1+T)^b)\,\bar{y}_1 + (2^f + T)\,\bar{y}_3.\end{aligned}$$

LEMME 1. — *Soient $\psi(T) \in \mathbf{Z}_2[[T]]$, $\alpha \in 2\mathbf{Z}_2$. Pour que $T - \alpha$ divise $\psi(T)$, il est nécessaire et suffisant que $\psi(\alpha) = 0$.*

LEMME 2. — *On peut trouver $\varphi(S, T) \in \Lambda$ tel que :*

$$(1 + \beta + S(1+T)^b)(1+\beta)^{-1} + (2^f + T)\,\varphi(S, T) = 1 + S.$$

Soient maintenant $z_1, z_3 \in X$ tels que

$$\bar{z}_1 = (1+\beta)\,\bar{y}_1 \qquad \text{et} \qquad \bar{z}_3 = \bar{y}_3 - (1+\beta)\,\varphi(S, T)\,\bar{y}_1.$$

On a

$$\begin{aligned}&\bar{y}_1 = (1+\beta)^{-1}\bar{z}_1, \qquad \bar{y}_3 = \bar{z}_3 + \varphi(S, T)\,\bar{z}_1, \\ &\bar{r} = ((1 + \beta + S(1+T)^b)(1+\beta)^{-1} + (2^f + T)\,\varphi(S, T))\,\bar{z}_1 + (2^f + T)\,\bar{z}_3 \\ &\quad = (1+S)\,\bar{z}_1 + (2^f + T)\,\bar{z}_3.\end{aligned}$$

Si l'on pose $z_2 = y_2$, $z_4 = y_4$, on a donc

$$r = z_1^2(z_1, z_2)\, z_3^{2^f}(z_3, z_4)\, e_1, \qquad \text{avec} \quad e_1 \in (X, X).$$

De plus, $\chi(z_i) = \chi(y_i)$, et $z_1, \ldots, z_4$ est un système de générateurs de F. On peut écrire $e_1 = (z_1, z_3)^a e_1'$, où $a \in \mathbf{Z}_2$ et $e_1' \in (X, X) \cap F_3$ ([5]). Posons $w_i = z_i$ si $i \neq 2$ et $w_2 = z_2 z_3^{-a}$; les w_i forment un système de générateurs de F, on a $\chi(w_i) = \chi(z_i)$, et

$$r = w_1^2(w_1, w_2)\, w_3^{2^f}(w_3, w_4)(w_1, w_3)^{2a} e_1'', \qquad \text{avec} \quad e_1'' \in (X, X) \cap F_3.$$

Si $e = (w_1, w_3)^{2a} e_1''$, on a $e \in (X, X) \cap F_3$. On peut donc énoncer le théorème suivant :

THÉORÈME 2. — *Il existe un système de générateurs $x_1, \ldots, x_4$ de F tel que :*

$$\chi(x_1) = 1, \qquad \chi(x_2) = -1, \qquad \chi(x_3) = 1, \qquad \chi(x_4) = (1-2^f)^{-1},$$
$$r = x_1^2(x_1, x_2)\, x_3^{2^f}(x_3, x_4)\, e, \qquad \textit{avec} \quad e \in (X, X) \cap F_3.$$

Soit maintenant A l'algèbre des séries formelles associatives (mais non commutatives) en quatre lettres $t_1, \ldots, t_4$, et à coefficients dans $\mathbf{Z}_2$. Soit $\mathfrak{m}$ l'idéal de A engendré par 2 et les t_i, et soit gr(A) l'algèbre graduée associée à la filtration $\mathfrak{m}$-adique de A; c'est l'algèbre des polynomes (non commutatifs) en quatre lettres $\xi_1, \ldots, \xi_4$ sur $\mathbf{F}_2[\pi]$, où π est une indéterminée; π et les ξ_i sont de degré 1.

On peut identifier gr(F), le gradué associé à la filtration (F_n) de F, à une sous-algèbre de Lie de gr(A). L'image de x_i dans $\mathrm{gr}_1(F)$ est ξ_i; si $x \in F_n$ a pour image $\bar{x}$ dans $\mathrm{gr}_n(F)$, et si x^2 a pour image η dans $\mathrm{gr}_{n+1}(F)$, on a $\eta = \pi\bar{x} + \bar{x}^2$ si $n = 1$, et $\eta = \pi\bar{x}$ si $n \geqq 2$. Si $X_n = X \cap F_n$, (X_n) est une filtration de X, et gr(X) s'identifie à une sous-algèbre de Lie de gr(F).

Définition. — Soit $d_n : \mathrm{gr}_n(X)^4 \to \mathrm{gr}_{n+1}(X)$ $(n \geqq 2)$ l'homomorphisme défini par

$$d_n(\eta_1, \ldots, \eta_4) = \pi\eta_1 + [\eta_1, \xi_1] + [\eta_1, \xi_2] + [\eta_2, \xi_1] + [\eta_3, \xi_4] + [\eta_4, \xi_3].$$

LEMME 3. — *Pour* $n \geqq 2$, $\mathrm{gr}_n(F)$ *est engendré par* $\mathrm{gr}_n(X)$ *et* $\pi^{n-2}(\pi\xi_4 + \xi_4^2)$.

LEMME 4. — *Pour* $n \geqq 3$, $\mathrm{gr}_n(F)$ *est engendré par les éléments de la forme* $\pi\eta$, $[\eta, \xi_i]$, *avec* $\eta \in \mathrm{gr}_{n-1}(X)$.

LEMME 5. — *Pour* $n \geqq 3$, $\mathrm{gr}_n(X)$ *est engendré par* $\mathrm{Im}(d_{n-1})$ *et les éléments* $\pi^{n-2}(\pi\xi_i + \xi_i^2)$ *avec* $i = 1, 3$.

Définition. — Soit I le F-module obtenu en faisant opérer F sur $\mathbf{Z}_2$ au moyen de χ. Soit D_i l'homomorphisme croisé de F dans I tel que $D_i x_j = \delta_{ij}$. On a $D_i F_n \subset 2^{n-1}\mathbf{Z}_2$, et, si Δ_i est l'application de gr(F) dans $\sum_{n=1}^{\infty} (2^{n-1}\mathbf{Z}_2/2^n\mathbf{Z}_2)$ induite par D_i, Δ_i est additive. De plus, la restriction de D_i à X est un homomorphisme de X dans $\mathbf{Z}_2$, et $D_i(X, X) = 0$.

LEMME 6. — $\Delta_i \circ d_n = 0$ *pour* $n \geqq 2$ *et* $i = 1, \ldots, 4$.

LEMME 7. — *Supposons que* $r = y_1^2(y_1, y_2)\, y_3^{2^f}(y_3, y_4)\, e_n$, *où* : 1° $y_1, \ldots, y_4$ *est un système de générateurs de* F *tel que* $y_i \equiv x_i \bmod X \cap F_2$, *et* 2° $e_n \in X \cap F_n$ *avec* $n \geqq 3$ *et* $D_i e_n = 0$ *pour* $i = 1, \ldots, 4$. *On peut alors trouver* $u_1, \ldots, u_4 \in X_{n-1}$ *tels que, si* $z_i = y_i u_i$, *on ait*

$$r = z_1^2(z_1, z_2)\, z_3^{2^f}(z_3, z_4)\, e_{n+1},$$

où 1° *et* 2° *sont vrais avec* y_i *(resp.* n*) remplacé par* z_i *(resp.* $n+1$*).*

Démonstration. — On a $r = z_1^2(z_1, z_2)\, z_3^{2^f}(z_3, z_4)\, e_1 e_n e_2$, avec

$$e_1 = u_1^{-2}(u_1^{-1}, z_1)(z_1, u_2^{-1})(u_1^{-1}, z_2)\, u_3^{-2^f}(z_3, u_4^{-1})(u_3^{-1}, z_4) \qquad \text{et} \qquad e_2 \in (X, X) \cap F_{n+1}.$$

Si maintenant $e_{n+1} = e_1 e_n e_2$, on a $e_{n+1} \in X \cap F_n$ et $D_i e_{n+1} = 0$ pour $i = 1, \ldots, 4$. Si ε_n (resp. ε_{n+1}) est l'image de e_n (resp. e_{n+1}) dans $\mathrm{gr}_n(X)$, on a

$$\varepsilon_{n+1} = \varepsilon_n + d_{n-1}(\bar{u}_1, \ldots, \bar{u}_4).$$

D'après le lemme 5, on a

$$\varepsilon_n = a_1 \pi^{n-2}(\pi\xi_1 + \xi_1^2) + a_3 \pi^{n-2}(\pi\xi_3 + \xi_3^2) + d_{n-1}(\overline{u}_1, \ldots, u_4),$$

avec $u_1, \ldots, u_4 \in X_{n-1}$. Mais

$$0 = \Delta_i \varepsilon_n = a_i \Delta_i \pi^{n-2}(\pi\xi_i + \xi_i^2) \qquad \text{et} \qquad \Delta_i \pi^{n-2}(\pi\xi_i + \xi_i^2) \neq 0 \quad \text{pour} \quad i = 1, 3,$$

ce qui implique $a_i = 0$. On peut donc choisir les u_i de telle sorte que $d_{n-1}(\overline{u}_1, \ldots, \overline{u}_4) = \varepsilon_n$, et avec ce choix, on a $\varepsilon_{n+1} = 0$ dans $\mathrm{gr}_n(X)$.

LEMME 8. — *Si l'hypothèse du lemme 7 est satisfaite pour $n = 3$, il existe un système de générateurs $w_1, \ldots, w_4$ de F tel que :*

$$r = w_1^2(w_1, w_2)\, w_3^{2^f}(w_3, w_4).$$

Le théorème 1 résulte maintenant du théorème 2 et du lemme 8. Pour les applications de ce théorème aux corps locaux, *voir* (2).

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) Ce travail a été subventionné par « N. S. F. Grant GP 3512 ». MM. Jean-Pierre Serre et John Tate m'ont aidé dans ce travail.

(2) S. DEMUŠKIN, *Dokl. Akad. Nauk, S. S. S. R.*, 128, 1959, p. 657-660, ainsi que J.-P. SERRE, *Séminaire Bourbaki*, 1962-1963, exposé 252.

(3) On note (x, y) le commutateur $x^{-1}y^{-1}xy$.

(4) J.-P. SERRE, *Cohomologie galoisienne*, chap. I, p. 7.

(5) F_3 est le troisième terme de la filtration (F_n) de F définie par les formules : $F_1 = F$, $F_n = F_{n-1}^2(F, F_{n-1})$ si $n \geq 2$.

(*Harvard University, Cambridge, Mass., U. S. A.*)

ALGÈBRE. — *Anneau de quotients d'un J-anneau.*
Note (*) de M. **Mahmoud Djabali**, présentée par M. Jean Leray.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons étudié dans un cas particulier le plongement d'un J-anneau dans un anneau de quotients et nous avons montré que celui-ci n'était pas toujours possible. Nous donnons maintenant des conditions suffisantes plus générales, ainsi que des renseignements sur la structure de l'anneau de quotients.

Les définitions et notations utilisées sont les mêmes que dans ([1]). Dans la suite, n est la dimension du J-anneau A.

PROPRIÉTÉ 1. — *Dans un J-anneau de dimension n, tout demi-groupe multiplicatif nilpotent est de puissance $n^{\text{ième}}$ nulle.*

THÉORÈME 1. — *Tout nil-demi-groupe multiplicatif d'un J-anneau est nilpotent.*

Les annulateurs à gauche vérifient la condition maximale car ce sont des idéaux à gauche fermés. Dans ces conditions, on montre comme dans ([4]), p. 199, le lemme suivant :

LEMME. — *Tout nil-demi-groupe multiplicatif engendré par un nombre fini d'éléments est nilpotent.*

Soit alors S un nil-demi-groupe. Si $a_1, a_2, \ldots, a_n$ sont n éléments de S, le demi-groupe qu'ils engendrent est nilpotent, donc de puissance $n^{\text{ième}}$ nulle et le produit $a_1.a_2.\ldots.a_n$ est nul. Alors $S^n = 0$.

Si B est la somme des idéaux à gauche nilpotents, B est un nil-idéal, donc un idéal nilpotent. C'est aussi le plus grand nil-idéal de A. On l'appellera le radical de A.

DÉFINITION 1. — Un élément b est dit régulier si $0 \cdot\!\!.\, b = 0$. Alors b est régulier si et seulement si Ab est essentiel dans A. De plus, si b est régulier $0 .\!\cdot\, b = 0$ ([6]).

Dans la suite, nous utiliserons les conditions suivantes :

CONDITION 1. — Pour tout i, l'anneau quotient $A/(0 .\!\cdot B^i)$ est de dimension finie.

CONDITION 2. — Il existe dans A une somme directe de n idéaux à gauche irréductibles qui contienne un élément régulier.

La condition 1 est vérifiée si A est noethérien à gauche.

Quant à la condition 2, pour qu'elle soit vérifiée, il faut et il suffit qu'il existe n éléments $u_1, u_2, \ldots, u_n$ tels que la somme des idéaux $Au_1 + Au_2 + \ldots + Au_n$ soit directe et tels que $0 \cdot\!\!.\, u_1 \cap 0 \cdot\!\!.\, u_2 \cap \ldots \cap 0 \cdot\!\!.\, u_n = 0$. Si n est la dimension, les idéaux Au_i sont alors irréductibles.

PROPRIÉTÉ 2. — *Si* B *ne contient aucun idéal à gauche fermé non nul, la condition* 2 *est vérifiée.*

THÉORÈME II. — *Si un* J-*anneau satisfait aux conditions* 1 *et* 2, *il possède un anneau de quotients à gauche.*

Il faut montrer que, si b est régulier et a quelconque dans A, il existe b' régulier tel que $b'a \in Ab$.

Pour cela, on commence par montrer que c'est vrai pour $a \in o \cdot\!\cdot B$.

Ensuite on montre que, si $a \in o \cdot\!\cdot B^{i+1}$, $a \notin o \cdot\!\cdot B^{i}$, il existe b_1 régulier tel que $b_1 a \in Ab + o \cdot\!\cdot B^{i}$, ce qui permet d'établir le théorème par récurrence.

Théorème III. — *L'anneau de quotients à gauche* Q *d'un* J-*anneau qui satisfait aux conditions* 1 *et* 2 *est un anneau artinien à gauche.*

Propriété 3. — Q *est un anneau de dimension finie somme directe de n idéaux à gauche irréductibles.*

Propriété 4. — *Le radical de* Q *est* $B' = QB$.

Exemple : A est l'anneau des matrices

$$\begin{pmatrix} a & b & c \\ o & d & e \\ o & o & f \end{pmatrix}$$

à coefficients dans un anneau d'intégrité T.

A est un J-anneau de dimension 3.

Le radical B est l'idéal des matrices

$$\begin{pmatrix} o & b & c \\ o & o & e \\ o & o & o \end{pmatrix}$$

et B^2 est l'idéal des matrices

$$\begin{pmatrix} o & o & c \\ o & o & o \\ o & o & o \end{pmatrix}$$

La condition 2 est vérifiée.

$A/(o \cdot\!\cdot B)$ est isomorphe à l'anneau des matrices $\begin{pmatrix} d & e \\ o & f \end{pmatrix}$. C'est un anneau de dimension 2.

$A/(o \cdot\!\cdot B^2)$ est isomorphe à T. C'est un anneau irréductible.

La condition 1 est donc vérifiée.

A possède un anneau de quotients Q qui est l'anneau des matrices

$$\begin{pmatrix} A & B & C \\ O & D & E \\ O & O & F \end{pmatrix}$$

à coefficients dans le corps des fractions de T : c'est un anneau artinien.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) M. Djabali, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5309.

(2) A. W. Goldie, *Proc. London Math. Soc.*, 8, 1958, p. 589-608.

(3) A. W. Goldie, *Proc. London Math. Soc.*, 10, 1960, p. 201-220.

(4) N. Jacobson, *Amer. Math. Soc. Colloquium Publications*, 37, 1956.

(5) L. Lesieur et R. Croisot, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 76, 1959, p. 161-183.

(6) L. Lesieur et R. Croisot, *J. Math. pures et appl.*, 42, 1963, p. 367-407.

(*Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise, 70, boul. de Charonne, Paris, 20e.*)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Homologie dans les catégories non abéliennes; définition de l'homologie.* Note (*) de M. MARCEL ÉVRARD, présentée par M. Jean Leray.

La méthode employée est analogue à celle de Cartan-Eilenberg. Elle redonne leur homologie dans le cas d'une catégorie abélienne. On retrouve, en outre, dans le même schéma, l'homologie singulière, l'homologie à valeurs dans un faisceau et l'homologie de Čech.

Appelons suivant l'usage complexe cohomologique une suite (X^n, f^n) avec $n \geqq 0$. $X^n \in \mathrm{ob}(C)$, $f^n \in \mathrm{F}\,l(C^n)$ telle que pour tout n,

$$X^{n-1} \xrightarrow{f^{n-1}} X^n \xrightarrow{f^n} X^{n+1}$$

soit quasi exacte à gauche (il existe alors une injection de $\mathrm{im}\, f^{n-1}$ dans $\ker f^n$) et résolution cohomologique (L) d'un objet X de C une suite (L^n) de suites exactes :

$$L^0 : X \xrightarrow{j} X^0 \xrightarrow{\bar{i}^0} X_0,$$

$$L' : \mathrm{im}\,\bar{j} \xrightarrow{i^1} X^1 \xrightarrow{\bar{i}^1} \overline{X}^1, \qquad \mathrm{im}\,\bar{j} \searrow X^0 \xrightarrow{j_1} X^1$$

$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots,$$

$$L^n : \mathrm{im}\,\overline{i^{n-1}} \xrightarrow{i^n} X^n \xrightarrow{\overline{i^n}} \overline{X^n}, \qquad \mathrm{im}\,\overline{i^{n-1}} \searrow \overline{X^{n-1}} \xrightarrow{j_n} X^n$$

$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

avec $j_1, j_2, \dots, j_n, \dots$ monomorphismes de C; résolution qui s'écrit encore si l'on pose $d^n = j_{n+1} \circ \overline{i^n} \, (n \geqq 0)$

$$X \xrightarrow{j} X^0 \xrightarrow{d^0} X^1 \rightarrow \dots \rightarrow X^n \xrightarrow{d^n} X^{n+1} \rightarrow$$

avec $\mathrm{im}\, j = \ker d^0$, $\mathrm{im}\, d^n = \ker d^{n+1}$ $(n \geqq 0)$.

Définition. — C′ est une sous-catégorie cohomologique de C si $\mathrm{F}\,l(C')$ est formé de monomorphismes injectifs universels.

Un objet X′ de C′ est alors un objet C′-injectif si pour tout

$$Y' \xrightarrow{f'} Z' \in \mathrm{F}\,l(C') \qquad \text{et tout} \qquad Y' \xrightarrow{g} X' \in \mathrm{F}\,l(C),$$

il existe u $Z' \rightarrow X' \in \mathrm{F}\,l(C)$ tel que $u \circ f' = g$; (L) est une résolution. C′-injective si pour tout $i \geqq 0$, X^i est C′-injectif et les $j_i \in \mathrm{F}\,l(C')$. Il en résulte les deux propriétés suivantes :

1. *Si* $X \xrightarrow{f} Y$ *est un morphisme de* C *et si* (L) *et* (M) *sont des résolutions* C′*-injectives de* X *et de* Y, *il existe un morphisme* (f_n) *de* (L) *dans* (M) *au-dessus de* f.

2. *Deux tels morphismes* (f_n) *et* (g_n) *sont homotopes, autrement dit, pour tout* $n \geqq 0$ *il existe* $k^{n-1} \in \operatorname{Hom}_{C^{n-1}}(X^{n+1}, Y^n)$ *tel que* (*si* $\delta^n : Y^n \to Y^{n+1}$) :

$$\begin{aligned} \delta^i_j \circ k^{i-1}_l &= k^i_l \circ d^{i+1}_{j+1} \quad (l < j \leqq i+1), \\ k^{i-1}_{l+1} \circ d^i_j &= \delta^i_j \circ k^{i-2}_l \quad (j \leqq l \leqq -1), \\ k^{i-1}_j \circ d^i_{j+1} &= k^{i-1}_{j+1} \circ d^i_{j+1} \quad (j < i), \\ k^{i-1}_0 \circ d^i_0 = f_i; &\qquad k^{i-1}_l \circ d^i_{l+1} = g_l. \end{aligned}$$

Posons

$$\hat{C} = \operatorname{Hom}(C^0, U - \text{Ens}), \qquad \hat{C}_{Ab} = \operatorname{Hom}(C^0, U - \text{Ab}),$$

et pour $d^n \in Fl(C^n)$,

$$R(d^n) = \sum_{l=0}^{n+1} (-1)^l d^n_l$$

(lorsque cela est défini); pour $T \in \hat{C}_{Ab}$, et pour toute résolution C'-injective de X,

$$(S^n T)(X) = \frac{\ker T(d^n)}{\operatorname{im} T(d^{n-1})}; \qquad (R^n T)(X) = \frac{\ker R\, T(d^n)}{\operatorname{im} R\, T(d^{n-1})}$$

sont des invariants de T(X) relativement à la sous-catégorie C' de C.

A. *Foncteurs dérivés de* $\operatorname{Hom}_C(X, Y)$. — Si C est une catégorie abélienne on retrouve les résultats de (2) à cause de la proposition : *Si* $X \xrightarrow{j} X^0 \xrightarrow{d^0} X^1 \to \ldots$ *est une résolution* C-*injective de* X, *alors*

$$X \xrightarrow{j} X^0 \xrightarrow{R(d^0)} X^1 \to \ldots$$

est une résolution C-*injective de* X *au sens de Cartan-Eilenberg.*

Lorsque C n'est pas une catégorie abélienne mais possède une unité à gauche e_S les foncteurs dérivés de $\operatorname{Hom}_C(e_S, Y)$ pour certaines sous-catégories C' conduisent aux groupes d'homotopie.

Plus généralement, on peut se placer dans la catégorie $\hat{C}(\tilde{C})$ et l'on retrouve alors les foncteurs dérivés des préfaisceaux (des faisceaux) [(1), (4)].

B. *Foncteurs dérivés de* G(X, Y) [groupe abélien libre engendré par les éléments de $\operatorname{Hom}_C(X, Y)$].

Les foncteurs dérivés de G (lorsqu'ils existent) sont appelés les groupes d'homologie singulière de Y relativement à X et à C'. Par exemple, si C = (U — Top), si C' est la sous-catégorie des espaces normaux et des applications continues $X \xrightarrow{f} Y$ faisant de X un sous-espace fermé de Y.

$$e_S \to J_0 \to J_1 \to \ldots \to J_n \to J_{n+1} \to \ldots$$

[où J_n est le simplexe géométrique type de dimension n (3)] est une résolution C'-injective de e_S; les groupes dérivés de $\operatorname{Hom}_C(e_S, Y)$ sont les groupes d'homologie singulière de Y.

C. Si C est un U-site, C′ la sous-catégorie de $\hat{C}$ formée des familles couvrantes plus fines qu'une famille couvrante donnée $\{X_\alpha \xrightarrow{f_\alpha} X\}$ (dans un sens qu'on précisera) et ayant pour seuls morphismes les applications identiques, la résolution standard de $\{X_\alpha \xrightarrow{f_\alpha} X\}$ est alors une C′-résolution projective de X [1] et conduit, comme on sait, à la cohomologie de Čech [(1), (3)].

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) M. ARTIN, *Grothendieck topologies* (Harvard).

(2) CARTAN-EILENBERG, *Homological Algebra.*

(3) GODEMENT, *Théorie des faisceaux.*

(4) GROTHENDIECK, *Séminaire de Géométrie algébrique*, 1964.

(1, *rue Guy-de-la-Brosse, Paris*, 5e.)

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur un ensemble remarquable de nombres algébriques.* Note (*) de M. **Mohamed Amara**, présentée par M. Paul Montel.

Nous nous proposons de déterminer les petits éléments de l'ensemble S_q des nombres algébriques étudié par Ch. Pisot ([3]), et d'établir quelques propriétés des ensembles dérivés $S_q^{(n)}$. Tout nombre θ de S_q est défini par la fraction rationnelle :

$$\frac{A(z)}{Q(z)} = u_0 + u_1 z + \ldots + u_n z^n + \ldots; \qquad Q(0) = q \quad \text{et} \quad u_0 \geqq 1$$

ayant un seul pôle $1/\theta$ dans $|z| \leqq 1$ et vérifiant $|A(z)| \leqq |Q(z)|$ sur $|z| = 1$. Les résultats seront basés sur les propriétés des polynomes $D_{n+1}(z)$ de degré $n+1$ tels que si l'on pose $E_{n+1}(z) = -z^{n+1} D_{n+1}(1/z)$, le développement de la fraction rationnelle D_{n+1}/E_{n+1} commence par $u_0 + u_1 z + \ldots + u_n z^n$ ([2]), et le lemme suivant :

Lemme 1. — *Soient* θ et θ_1 *deux éléments de* S_q *définis respectivement par*

$$\frac{A(z)}{Q(z)} = u_0 + u_1 z + \ldots + u_n z^n + \ldots,$$
$$\frac{A_1(z)}{Q_1(z)} = u_0^{(1)} + u_1^{(1)} z + \ldots + u_n^{(1)} z^n + \ldots$$

et N *un entier tel que* $u_n = u_n^{(1)}$ *pour* $n < N$ *et* $U_N \neq U_N^{(1)}$.

Alors $k_N = q^2(U_N - U_N^{(1)})$ *est entier rationnel et il en est de même pour* $k_{N+1} = q^2(U_{N+1} - U_{N+1}^{(1)}) - 4k_N/q$ *si* $N \geqq 3$ *et* $\theta_1 = \theta^*$, *zéro du polynome*

$$P^* \equiv q - 1 + qz - (q-2)z^2 - qz^3.$$

Ch. Pisot ([3]) a montré que $u_0 = 1$, $u_1 = 1/q$ *et* $u_2 = 1/q^2$ entraînent $Q(z) = q - z - qz^2 + \varepsilon q z^n(1 - z^2)$ où $\varepsilon = +1$, -1 ou 0 et l'ensemble T des nombres θ correspondants a pour seul point d'accumulation θ', zéro du polynome $q + z - qz^2$ et il en a déduit les quatre plus petits éléments de S_q.

Nous dépasserons ces résultats en nous intéressant aux éléments de S_q tels que $u_0 = 1$, $u_1 = 1/q$ et $u_2 = 2/q^2$. Nous considérerons les nombres particuliers θ_n et $\hat{\theta}_n$, zéros des polynomes P_n et $\hat{P}_n$ définis par les formules suivantes :

$$(1 - z^2) P_{2n} \equiv A^* - z^{2n} P^*; \qquad (1 - z) P_{2n+1} \equiv A^* - z^{2n+1} P^*,$$
$$\hat{P}_{2n} \equiv A^* + z^{2n} P^*; \qquad (1 + z) \hat{P}_{2n+1} \equiv A^* + z^{2n+1} P^*,$$

où P^* désigne le polynome cité dans le lemme 1 et

$$A^* \equiv q + (q-1)z - (q-1)z^2 - (q-1)z^3$$

Nous avons

$$\ldots < \theta_n < \theta_{n+1} < \ldots < \theta^\star < \ldots < \hat{\theta}_{n+1} < \hat{\theta}_n < \ldots .$$

Nous considérerons $\theta^{\star\star}$ zéro du polynome

$$P^{\star\star} \equiv q - z - (q-2)z^2 - z^3 + z^3(1 + (q-2)z + 2z^2 - qz^3),$$
$$\theta_3 < \theta^{\star\star} < \theta_4.$$

Soient θ, élément de S_q défini par

$$\frac{A(z)}{Q(z)} = 1 + \frac{1}{q} z + \frac{2}{q^2} z^2 + \ldots + u_n z^n + \ldots,$$

$\theta^\star$ défini par

$$\frac{A^\star(z)}{Q^\star(z)} = 1 + \frac{1}{q} z + \frac{2}{q^2} z^2 + \ldots + v_n z^n + \ldots$$

et N entier tel que $u_n = v_n$ pour $n < N$ et $u_N \neq v_N$ $(N \geqq 3)$.

Nous distinguerons deux cas :

A. $N = 2p$; nous avons $q(1+z)\,D_{2p}(z) \equiv P_{2p} + z[(p+2)/(p+1)]\,P_{2p-2}$. Les propriétés de D_{2p} et D_{2p+1} entraînent

$$-\frac{p+2}{p+1} \leqq k_{2p} = q^2(u_{2p} - v_{2p}) \leqq \frac{p}{p-1}.$$

En nous limitant aux nombres $\theta < \hat{\theta}_1$, nous aurons $k_{2p} < 2$.

k_{2p} étant entier rationnel d'après le lemme 1, nous avons deux possibilités :

a. $k_{2p} = 1$ avec $q\,D_{2p+1} \equiv \hat{P}_{2p-1}$ et les propriétés de D_{2p+1} et D_{2p+2} entraînent pour l'entier rationnel $k_{2p+1} = q^2(u_{2p+1} - v_{2p+1}) - (4/q)$,

$$-2 \leqq k_{2p+1} \leqq -2 + \frac{4p+6}{p^2+p-1}.$$

$k_{2p+1} = -2$ entraîne $\theta = \hat{\theta}_{2p-1}$ et $k_{2p+1} \geqq -1$, avec $p \leqq 4$, $\theta \geqq \hat{\theta}_7$, cas que nous éliminons en nous restreignant aux nombres $\theta < \hat{\theta}_7$.

b. $k_{2p} = -1$ avec $q\,D_{2p+1} \equiv P_{2p-1}$ et l'entier

$$k_{2p+1} = q^2(u_{2p+1} - v_{2p+1}) + \frac{4}{q}$$

vérifie d'après les propriétés de D_{2p+1} et D_{2p+2} :

$$2 \leqq k_{2p+1} \leqq 2 + \frac{2(2p-1)}{p^2+p-1},$$

$k_{2p+1} = 2$ donne $\theta = \theta_{2p-1}$ et $k_{2p+1} \geqq 3$, avec $p = 2$, donne $\theta = \theta^{\star\star}$.

B. $N = 2p+1$ avec $q\,D_{2p+1} \equiv P_{2p}$ et l'entier

$$k_{2p+1} = q^2(u_{2p+1} - v_{2p+1})$$

vérifie :

$$-1 \leqq k_{2p+1} \leqq 1 + \frac{2(p+1)}{p^2+p-1}$$

et comme nous nous limitons aux nombres $\theta < \theta_7 < \theta_4$, nous avons $k_{2p+1} < 2$.

a. $k_{2p+1} = -1$ donne $\theta = \theta_{2p}$;

b. $k_{2p+1} = 1$ avec $q(1+z)\,D_{2p+2} \equiv \hat{P}_{2p} + \frac{2z}{p+2} P_{2p}$

et l'entier

$$k_{2p+2} = q^2(u_{2p+2} - v_{2p+2}) - \frac{4}{q}$$

vérifie $-2-(4/p) \leqq k_{2p+2} \leqq -2+(4/p)$, inégalités impossibles si nous nous bornons aux nombres $\theta \leqq \theta_{14}$.

L'ensemble de ces résultats est résumé dans le théorème suivant :

Théorème 1. — *Les nombres $\theta \leqq \hat{\theta}_{14}$ qui n'appartiennent pas à l'ensemble* T *sont les nombres θ_n, les nombres $\hat{\theta}_n$ où $n \geqq 14$, le nombre θ^{**}. Le nombre θ^* est le seul point d'accumulation des nombres $\theta \leqq \hat{\theta}_{14}$.*

Nous donnons aussi quelques propriétés des ensembles dérivés $S_q^{(n)}$.

Lemme 2. — *Soit une suite de nombres θ_μ de S_q tendant vers le nombre fini θ. Une suite partielle extraite de la suite $[A_\mu(z)/Q_\mu(z)]$ tendra vers $[A(z)/Q(z)]$ et, pour cette suite partielle, nous aurons*

$$\tau \leqq \varliminf_{\mu \to \infty} \tau_\mu - \frac{1}{(q\theta)^4},$$

τ et τ_μ désignant les valeurs moyennes sur $|z| = 1$ de $|A(z)/Q(z)|^2$ et $|A_\mu(z)/Q(z)|^2$.

La démonstration de ce lemme est basée sur celle de Dufresnoy et Pisot [1] pour $q = 1$ et le lemme 1.

Nous en déduisons le théorème suivant :

Théorème 2. — *Si un nombre θ appartient à l'ensemble dérivé $S_q^{(n)}$, il existe un polynome $A(z)$ à coefficients entiers tel que $A(0) \geqq q$ et sur $|z| = 1$, nous avons $|A(z)| \leqq |Q(z)|$, la valeur moyenne de $|A(z)/Q(z)|^2$ étant au plus égale à $1 - [n/(q\theta)^4]$.*

Corollaire. — *Le plus petit élément de l'ensemble $S_q^{(n)}$ est supérieur à $n^{1/4}/q$ et par conséquent augmente indéfiniment avec n.*

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) J. Dufresnoy et Ch. Pisot, *Bull. Sc. Math.*, 88, 1953.
(2) J. Dufresnoy et Ch. Pisot, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 72, 1955.
(3) Ch. Pisot, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 81, 1964.

(19, *rue Gambetta, Neuilly-sur-Marne, Seine-et-Oise.*)

TOPOLOGIE. — *Sur les nombres caractéristiques des feuilles d'un certain type de variétés feuilletées.* Note (*) de M. **Marcos Sebastiani**, présentée par M. Jean Leray.

0. Nous appellerons pavé de $\mathbf{R}^n$ tout ensemble de points de $\mathbf{R}^n$ donné par des inégalités du type $|x_i| < a_i$, où $a_i > 0$ pour tout i. Nous travaillerons toujours dans une variété topologique E connexe, de dimension n, feuilletée par des feuilles de dimension m. On fera usage des définitions et des notations de la thèse de Reeb [1] et en particulier celle de carte et de plaque. Nous considérerons seulement des cartes dont l'image est de la forme $Q \times P$, Q pavé de $\mathbf{R}^{n-m}$, P pavé de $\mathbf{R}^m$, P correspondant aux plaques. Aussi, il est clair qu'on peut parler du centre d'une plaque. Finalement, on appellera ρ la relation d'équivalence sur E définie par : « p équivalent à q si et seulement si p et q appartiennent à la même feuille ».

1. Supposons que le feuilletage considéré satisfasse aux deux conditions suivantes :

(a) Toutes les feuilles sont compactes;

(b) Tout voisinage d'une feuille contient un voisinage saturé pour ρ.

Lemme. — *Soit* $p \in \mathrm{E}$. *Soit* (V, h) *une carte de* E *telle que* $p \in \mathrm{V}$ *et* $h(p) = 0$. *Soit* $h(\mathrm{V}) = \mathrm{Q} \times \mathrm{P}$, P *pavé de* $\mathbf{R}^m$, Q *pavé de* $\mathbf{R}^{n-m}$. *Soit* P_1 *un pavé de* $\mathbf{R}^m$ *avec* $\overline{\mathrm{P}}_1 \subset \mathrm{P}$. *Dans ces conditions, il existe* $\mathcal{U}$, *voisinage ouvert de l'origine dans* $\mathbf{R}^{n-m}$, *connexe, et tel que* $\overline{\mathcal{U}} \subset \mathrm{Q}$ *et qu'aucun point de* $h^{-1}((\mathrm{fr.}\ \mathcal{U}) \times \mathrm{P}_1)$ *ne soit* ρ*-équivalent à un point de* $h^{-1}(\mathcal{U} \times \mathrm{P}_1)$.

Démonstration. — Soit Q_1 pavé de $\mathbf{R}^{n-m}$ tel que $\overline{\mathrm{Q}}_1 \subset \mathrm{Q}$ et soit $\mathrm{U} = h^{-1}(\mathrm{Q}_1 \times \mathrm{P}_1)$. On voit facilement que l'intersection de chaque feuille avec U est composée d'un nombre fini de plaques. Donc, la relation ρ transportée par h et restreinte à Q_1 est telle que chaque classe d'équivalence contient un nombre fini de points. Soit $\{0 = q_1, q_2, \ldots, q_k\}$ la classe d'équivalence de l'origine O. Soit Q′ un pavé avec $\overline{\mathrm{Q}'} \subset \mathrm{Q}_1$ tel que $q_i \in \mathrm{Q}'$ pour tout i. Prenons des voisinages ouverts $\mathrm{U}_1, \ldots, \mathrm{U}_k$ de $q_1, \ldots, q_k$ tels que $\overline{\mathrm{U}}_i \subset \mathrm{Q}'$ pour tout i et $\overline{\mathrm{U}}_i \cap \overline{\mathrm{U}}_j = \emptyset$ pour $i \neq j$. Soit

$$\mathrm{W} = (\mathrm{E} - h^{-1}(\overline{\mathrm{Q}'} \times \overline{\mathrm{P}}_1)) \cup h^{-1}(\mathrm{U}_1 \times \mathrm{P}) \cup h^{-1}(\mathrm{U}_2 \times \mathrm{P}) \cup \ldots.$$

Nous voyons que W est un voisinage de la feuille F_p qui contient p. Par la condition (b) il existe un voisinage $\mathcal{U}'$ de O dans $\mathbf{R}^{n-m}$, que nous pouvons supposer d'adhérence contenue dans U_1, tel que son saturé dans Q_1 soit contenu dans $(\mathrm{Q}_1 - \overline{\mathrm{Q}'}) \cup \mathrm{U}_1 \cup \ldots \cup \mathrm{U}_k$. Le saturé de $\mathcal{U}'$ dans Q_1 est un ouvert de Q_1. Soit $\mathcal{U}$ la composante connexe du saturé de $\mathcal{U}'$ qui contient O.

Il est évident que $\mathcal{U} \subset U_1$, d'où : $\overline{\mathcal{U}} \subset Q_1 \subset Q$. Puisque $\mathcal{U}$ est ouvert nous voyons qu'aucun point de fr. $\mathcal{U}$ n'est équivalent à un point de $\mathcal{U}$. Donc cet ouvert $\mathcal{U}$ satisfait aux conditions du lemme.

2. Proposition 1. — *Les notations étant celles du lemme précédent, soit* $U = h^{-1}(\mathcal{U} \times P_1)$. *Soient* E_U *le saturé de* U *par* ρ, $B_U = E_U/\rho$ *et* $\pi : E_U \to B_U$ *la projection naturelle. Pour chaque* $y \in B_U$, *soit* k_y *le nombre (fini) de plaques de l'intersection de* $F_y = \pi^{-1}(y)$ *avec* U. *Soit* $\mu_y \in H^m(F_y, Z_2)$ *la classe fondamentale de* F_y. *Alors, la section s du faisceau de cohomologie de* π *donnée par* $s(y) = k_y \mu_y$ *est continue.*

[*Note :* Si l'on prend la définition de faisceau de cohomologie donnée dans Godement ([2]), on voit que la fibre au-dessus de y est bien $H^*(F_y)$, puisque F_y est compact; *cf.* 4.17 et 4.11 du chapitre II (E est localement compact).]

Démonstration. — On utilisera toujours les coefficients $\mathbf{Z}_2$. Soit $T = h^{-1}(\mathcal{U})$. (On suppose $\mathcal{U} \subset \mathcal{U} \times P$ de façon évidente.) C'est évident qu'il existe $\eta \in H^m(U, U - T)$ tel que si Ω est une plaque de U, $\tilde{\Omega}$ le complémentaire de son centre, alors l'image de η par $H^m(U, U - T) \to H^m(\Omega, \tilde{\Omega})$, déduite de l'inclusion, est la classe fondamentale. D'autre part, nous avons l'isomorphisme d'excision $H^m(E_U, E_U - T) \to H^m(U, U - T)$, applicable grâce au lemme. Appliquons à η l'inverse de cet isomorphisme suivi de l'application naturelle $H^m(E_U, E_U - T) \to H^m(E_U)$. Soit μ l'élément ainsi obtenu, $\mu \in H^m(E_U)$. Soient $\Omega_y^1, \Omega_y^2, \ldots, \Omega_y^{k_y}$ les plaques de $F_y \cap U$. Considérons le diagramme commutatif suivant, dont toutes les flèches sont déduites des inclusions :

$$\begin{array}{ccccc}
\eta \in H^m(U, U - T) & \xleftarrow{\sim} & H^m(E_U, E_U - T) & \longrightarrow & H^m(E_U) \ni \mu \\
\downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\
\bigoplus_{i=1}^{k_y} H^m(\Omega_y^i, \tilde{\Omega}_y^i) & \xleftarrow{\sim} & H^m(F_y, F_y - T) & \longrightarrow & H^m(F_y)
\end{array}$$

Nous voyons que l'image de μ dans $H^m(F_y)$ est aussi l'image de la somme des classes fondamentales dans $\bigoplus_{i=1}^{k_y} H^m(\Omega_y^i, \Omega_y^i)$. Tenant compte du diagramme :

$$\begin{array}{ccccc}
& & \bigoplus_{i=1}^{k_y} H^m(F_y, F_y - O_i) & & \\
& \swarrow{\scriptstyle\sim} & \downarrow & \searrow & \\
\bigoplus_{i=1}^{k_y} H^m(\Omega_y^i, \tilde{\Omega}_y^i) & \xleftarrow{\sim} & H^m(F_y, F_y - T) & \longrightarrow & H^m(F_y)
\end{array}$$

(O_i = centre de Ω_y^i),

nous voyons que l'image de μ dans $H^m(F_y)$ est $k_y \mu_y$, ce qui prouve la continuité de s.

3. Si le feuilletage considéré satisfait aux conditions (*a*), (*b*) et :

(*c*) Sur chaque feuille on s'est donné une orientation de telle façon que pour chaque point $p \in E$ il existe une carte (U, *h*) avec $p \in U$ telle que *h* identifie l'orientation des plaques avec celle de $\mathbf{R}^m$, on dira que le feuilletage est *orienté*. Pour les feuilletages orientés on a une proposition analogue à la proposition 1 pour les coefficients entiers et les classes fondamentales des orientations.

4. Supposons que le feuilletage vérifie (*a*), (*b*) et :

(*d*) Sur chaque feuille on s'est donné une structure différentiable de telle façon qu'il existe sur E un fibré vectoriel de dimension *m* qui induit sur chaque feuille un fibré isomorphe au fibré tangent. (Cette condition est remplie dans le cas des feuilletages différentiables, mais c'est plus général.)

Alors, pour tout *i* la classe de Stiefel-Whitney $W_i(F_y)$ d'une feuille F_y est la restriction à F_y d'un élément de $H^i(E)$. Donc, si $B = E/\rho$ et si $\pi : E \to B$ est la projection naturelle, la section du faisceau de cohomologie de π dont la valeur pour chaque $y \in B$ est $W_i(F_y)$, est *continue*. Soit $\{i_1, i_2, \ldots, i_\alpha\}$ une partition de *m*. Alors la section $t^{i_1 \ldots i}$ du même faisceau donnée par $t^{i_1 \ldots i_\alpha}(y) = W_{i_1}(F_y) . W_{i_2}(F_y) \ldots W_{i_\alpha}(F_y) \in H^m(F_y)$ est continue.

En reprenant les notations du lemme et de la proposition 1, soit $x = \pi(p)$. On peut supposer $k_x = 1$. On écrira $W_{i_1 \ldots i_\alpha}(X)$ pour le nombre de Stiefel-Whitney de la variété différentiable X^m, correspondant à la partition $\{i_1, \ldots, i_\alpha\}$ de *m*. Alors, $t^{i_1 \ldots i_\alpha}$ et $W_{i_1 \ldots i_\alpha}(F_x).s$ sont deux sections continues du même faisceau, définies dans un voisinage de *x* et qui coïncident dans *x*. Donc, pour tout *y* voisin de *x*, on aura

$$W_{i_1 \ldots i_\alpha}(F_y) . \mu_y = W_{i_1 \ldots i_\alpha}(F_x) . k_y \mu_y.$$

Proposition 2. — *Si $x \in B$, alors pour tout y dans un voisinage convenable de x on a*

$$W_{i_1 \ldots i_\alpha}(F_y) = k_y . W_{i_1 \ldots i_\alpha}(F_x) \qquad (\mathrm{mod}\, 2),$$

où F_y est la feuille au-dessus de y et k_y a été défini au n° 2.

Corollaire 1. — *Si une feuille est un bord (non orienté), alors toute feuille contenue dans un voisinage convenable de celle-là est aussi un bord (non orienté)* [*cf.* ([3])].

5. Considérons maintenant le cas dans lequel le feuilletage vérifie les conditions (*a*), (*b*), (*c*) et (*d*). Alors, travaillant avec des coefficients rationnels et des classes rationnelles de Pontrjagin, on obtient, en procédant comme au n° 4 :

Proposition 3. — *Pour tout y assez voisin de $x \in B$, on a*

$$P_{i_1 \ldots i_\alpha}(F_y) = k_y . P_{i_1 \ldots i_\alpha}(F_x),$$

où $P_{i_1 \ldots i_\alpha}$ est le nombre de Pontrjagin correspondant à la partition $\{i_1, \ldots, i_\alpha\}$ de m/4.

Corollaire 2. — *Si une feuille a tous ses nombres de Pontrjagin nuls, alors toutes les feuilles ont la même propriété.*

Corollaire 3. — *Si une feuille est un bord (orienté), alors elle possède un voisinage saturé dont toutes les feuilles sont des bords (orientés)* [*cf.* (4)].

6. Dans les hypothèses du n° 5, en prenant des coefficients entiers et des classes d'Euler entières on obtient :

Proposition 4. — *Pour tout y assez voisin de $x \in B$, on a*

$$\chi(F_y) = k_y \cdot \chi(F_x),$$

où χ est la caractéristique d'Euler-Poincaré.

Corollaire 4. — *Si la caractéristique d'Euler-Poincaré d'une feuille est nulle, alors toutes les feuilles ont la même propriété.*

Corollaire 5. — *Si $m = 2$ et si une feuille est isomorphe au tore à deux dimensions T^2, alors toutes les feuilles sont isomorphes à T^2.*

Corollaire 6. — *Si le feuilletage est différentiable de classe $\geqq 2$ et si toutes les feuilles ont la même caractéristique d'Euler-Poincaré, et celle-là est non nulle, alors toutes les feuilles sont isomorphes.*

Il suffit d'appliquer le théorème d'Ehresmann (Thèse de Reeb, A, III, *c*, I).

Corollaire 7. — *Si deux feuilles sont homéomorphes à un même espace, dont la caractéristique d'Euler-Poincaré est non nulle, alors elles ont les mêmes nombres de Pontrjagin.*

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) Wu Wen-Tsün et G. Reeb, *Act. Scient. et Ind.*, n° 1183.
(2) R. Godement, *Act. Scient. et Ind.*, n° 1252.
(3) R. Thom, *Comm. Math. Helv.*, 28, 1954, p. 17-86.
(4) J. Milnor, *Amer. J. Math.*, 82, 1960, p. 505-521.

(*Instituto de Matematica, Facultad de Ingenieria, Montevideo Uruguay.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les mesures de Radon d'un groupe localement compact abélien.* Note (*) de M. **Nicholas Th. Varopoulos**, présentée par M. Jean Leray.

Notations. — Désignons par G un groupe localement compact abélien, noté additivement, par $o_G = o$ son élément zéro, et par $\hat{G}$ le groupe dual de G. Notons par M(G) l'algèbre de Banach de toutes les mesures de Radon complexes de masse totale finie, où une involution est définie par $\mu \to \tilde{\mu} = \overline{\mu(-x)}$.

Si μ et ν sont des mesures de Radon sur G, alors nous écrirons $\mu \perp \nu$ si μ et ν sont mutuellement singulières, et $\mu \ll \nu$ si μ est absolument continue par rapport à ν. Désignons par h_G la mesure de Haar sur G, qui est unique à une constante multiplicative près. Notons aussi :

$$M_c = M_c(G) = \{ m \in M(G) ;\ \forall\, x \in G\ \{x\} \text{ est } m\text{-négligeable} \},$$

$$M_0 = M_0(G) = \{ m \in M(G) ;\ \hat{m}(\chi) \xrightarrow[\chi \to \infty]{} o,\ \chi \in \hat{G} \},$$

$$L_1 = L_1(G) = \{ m \in M(G);\ m \ll h_G \}, \qquad \Delta = \Delta(G) = \{ m \in M(G) ;\ \forall\, m' \in M_c(G)\ m' \perp m \}.$$

Finalement pour une algèbre R quelconque, posons :

$$R^2 = \left\{ \sum_{j=1}^{N} \lambda_j x_j y_j \;\middle|\; N \geqq 1 ;\ \lambda_j \in \mathbf{C};\ x_j, y_j \in R \right\}.$$

Nous introduisons aussi la définition :

Définition. — Nous dirons qu'un sous-ensemble $P \subset G$ est fortement indépendant si pour tout entier positif N, toute famille $(p_j \in P)_{j=1}^{N}$ de N points distincts de P, et toute famille de N entiers $(n_j \in \mathbf{Z})_{j=1}^{N}$ alors $\sum_{j=1}^{N} n_j p_j = o_G$ entraîne $\{ n_j x ;\ x \in P \} = o_G$ pour tout $1 \leqq j \leqq N$.

Remarque (i). — Observons que si G est un groupe sans torsion et si $P \neq o_G$, alors nous avons pour tout $n \in \mathbf{Z}\ \{ nx ;\ x \in P \} = o_G \Rightarrow n = o$, et l'on retrouverait la définition classique.

Théorème. — *Soit* G, *un groupe abélien localement compact, non discret, alors :*

T (*a*) *Il existe* $o \neq \mu \in M_0(G)$ *telle que* $\operatorname{supp} \mu$ *soit compact et*

$$h_G[\mathrm{G}p\{ x ;\ x \in \operatorname{supp} \mu \}] = o.$$

T (*b*) *Il existe* σ, *idéal maximal symétrique de* $M_0(G)$

$$(\hat{X}^*(\sigma) = \overline{\hat{X}(\sigma)} ;\ \forall\, X \in M_0), \qquad \textit{tel que} \quad \lambda \in L_1(G) \Rightarrow \hat{\lambda}(\sigma) = o.$$

T (*c*) *Si* G *est métrisable alors il existe* $P \subset G$, *sous-ensemble parfait fortement indépendant, tel que* $\{ \mu \in M_0,\ \operatorname{supp} \mu \subset P \} \neq \{ o \}$.

T (*d*) (i) $M_c/\overline{M_c^2}$ et $M_0/\overline{M_0^2}$ *sont des espaces de Banach de dimension infinie.*

(ii) *Si* G *est métrisable alors* $M_0 \not\subset \overline{M_c^2}$.

La démonstration va paraître ultérieurement; observons tout de suite que $T(a) \Rightarrow T(b)$ trivialement et $T(a) \Rightarrow T(c) \Rightarrow T(d)$ non trivialement.

Remarque (ii). — Le cas $G = \mathbf{R}$ de $T(a)$, $T(b)$, $T(c)$ est connu [*cf.* ([1])].

Nous donnerons dans cette Note quelques indications sur la manière de démontrer que $T(c)$ implique $T(d)$. Le pas essentiel dans cette direction est une décomposition directe de M(G) que nous allons décrire. Les démonstrations que nous donnerons, quoique très incomplètes, pour le cas général, seront suffisantes pour obtenir une preuve complète de T (*d*) pour le cas spécial $G = \mathbf{R}$.

Pour $P \subset G$ satisfaisant les conditions de $T(c)$ désignons par

$$T_1 = M_c(P) = \{ m \in M_c(G) ; \operatorname{supp} m \subset P \}$$

et par

$$T_n = T_1 \hat{\otimes} T_1 \hat{\otimes} \ldots \hat{\otimes} T_1$$

le produit tensoriel de T_1 avec lui-même n fois. Aussi pour tout $\theta \in T'_1$, dual de T_1, nous pouvons identifier $\theta^n = \theta \otimes \theta \otimes \ldots \otimes \theta$ (n fois) avec un élément de $(T_n)'$, espace dual de T_n. Désignons alors S_n l'espace de Banach $T_n \Big/ \bigcap_{\theta \in T'_1} \operatorname{Ker} \theta^n$.

Finalement pour toute famille de Banach $(B_\alpha)_{\alpha \in A}$ nous notons :

$$\bigoplus_{\alpha \in A} B_\alpha = \left\{ b = (b_\alpha)_{\alpha \in A} \in \prod_{\alpha \in A} B_\alpha ; \sum_{\alpha \in A} \| b_\alpha \|_{B_\alpha} < +\infty \right\}$$

qui devient un Banach pour la norme $\| (b_\alpha)_{\alpha \in A} \| = \sum_{\alpha \in A} \| b_\alpha \|_{B_\alpha}$.

Observons aussi que :

$$T = \bigoplus_{n \geq 1} T_n \quad \text{et} \quad S = \bigoplus_{n \geq 1} S_n$$

peuvent être munis de structures d'algèbre de Banach pour lesquelles la projection naturelle

$$p : T \to S$$

devient un homomorphisme surjectif d'algèbre.

Maintenant l'identification naturelle $T_1 = M_c(P) \to M(G)$ induit une application $T_n \to M(G)$ et aussi une application

$$\tau : T \to M(G).$$

Alors τ est un homomorphisme d'algèbre de Banach. Finalement si nous tensorisons τ avec $i : \Delta(G) \to M(G)$, l'injection naturelle, nous obtenons :

$$\pi = i \hat{\otimes} \tau : \Delta \hat{\otimes} T \to M(G)$$

qui est aussi un homomorphisme d'algèbre de Banach. Observons alors que $\Delta\hat{\otimes}\mathrm{T}$ peut s'identifier, en tant qu'espace de Banach, avec $\bigoplus_{g\in\mathrm{G};\,n\geq 1}\delta_g\otimes\mathrm{T}_n$, et désignons $\pi_n^g=\pi|_{\delta_g\otimes\mathrm{T}_n}$. On a alors :

(α) Pour $g_j\in\mathrm{G}$; $n_j\in\mathbf{Z}$, $n_j\geq 1$; $x_j\in\mathrm{Im}\,\pi_{n_j}^{g_j}$; $j=1, 2$ tels que

$$(g_1;\,n_1)\neq(g_2;\,n_2),$$

nous avons $x_1\perp x_2$;

(β) $\mathrm{Im}\,\pi\subset\mathrm{M}_c(\mathrm{G})$;

(γ) $\mathrm{I}=\{m\in\mathrm{M}_c(\mathrm{G});\ \forall y\in\mathrm{Im}\,\pi\ \ y\perp m\}$ est un idéal de $\mathrm{M}(\mathrm{G})$.

(δ) Pour tout $g\in\mathrm{G}$ et $n\in\mathbf{Z}$, $n\geq 1$, $\mathrm{Im}\,\pi_n^g$ est une bande complexe dans $\mathrm{M}(\mathrm{G})$ [c'est-à-dire que $x\in\mathrm{Im}\,\pi_n^g\Rightarrow\mathrm{R}x\in\mathrm{Im}\,\pi_n^g$ et $\{\mathrm{R}x,\ x\in\mathrm{Im}\,\pi_n^g\}$ est une bande (réelle) ([2])];

(ε) $\mathrm{Ker}\,\pi=\mathrm{Ker}\,p\subset\mathrm{T}$.

Remarque (iii). — Une application simple de (α) — (ε) est que nous pouvons identifier $\Delta(\mathrm{G})\hat{\otimes}\mathrm{S}$ avec une sous-algèbre fermée $\Pi\subset\mathrm{M}_c(\mathrm{G})$ telle que $\mathrm{M}_c(\mathrm{G})=\Pi\oplus\mathrm{I}$, I étant un idéal de $\mathrm{M}(\mathrm{G})$.

Nous donnons maintenant la démonstration des assertions (α) et (β) ci-dessus. Pour ceci considérons pour $m\geq 1$

$$\Omega_m=\prod_{j=1}^{m}\mathrm{P}_j;\quad \mathrm{P}_j=\mathrm{P}\ (1\leq j\leq m)\quad\text{et}\quad \omega_m:\Omega_m\to\mathrm{G},\quad\text{où}\quad \omega_m(\{p_j\}_{j=1}^m)=\sum_{j=1}^{m}p_j\in\mathrm{G}.$$

Notons alors par $\mathrm{M}(\Omega_m)$ le Banach de toutes les mesures de Radon complexes sur Ω_m. Nous voyons alors que T_m peut s'identifier canoniquement avec une bande (complexe) de $\mathrm{M}(\Omega_m)$; $\mathrm{T}_m\subset\mathrm{M}(\Omega_m)$; soit alors

$$\check{\omega}_m:\mathrm{M}(\Omega_m)\to\mathrm{M}(\mathrm{G})$$

l'application induite par ω_m et observons que $\check{\omega}_m|_{\mathrm{T}_m}=\pi_m^{0_\mathrm{G}}$. Notons également pour tout m, $r\in\mathbf{Z}$, $m\geq r\geq 1$ et $g\in\mathrm{G}$:

$$\mathrm{R}_m=\bigcup_{1\leq l<k\leq m}[\{p_j\}_{j=1}^m\in\Omega_m;\ p_l=p_k],\qquad \mathrm{D}_m^r(g)=[\{p_j\}_{j=1}^m\in\Omega_m;\ p_r=g].$$

En appliquant le théorème de Fubini nous voyons que pour tout $m\geq r\geq 1$ et $g\in\mathrm{G}$ et $t\in\mathrm{T}_m\subset\mathrm{M}(\Omega_m)$:

(★) R_m et $\mathrm{D}_m^r(g)$ sont des sous-ensembles t-négligeables de Ω_m.

Maintenant pour obtenir (α) nous pouvons supposer, en translatant les deux ensembles et en les échangeant entre eux si nécessaire, que $n_1\geq n_2$ et $g_1=0_\mathrm{G}$. Nous voyons alors que la définition d'indépendance forte pour P, et le fait que $(0_\mathrm{G};\,n_1)\neq(g_2;\,n_2)$ entraînent que :

(★★) $\omega_{n_1}^{-1}[n_1\mathrm{P}\cap g_2+n_2\mathrm{P}]\subset\mathrm{R}_{n_1}+\bigcup_{j=1}^{n_1}\bigcup_{\alpha\in\mathrm{A}}\mathrm{D}_{n_1}^j(g_\alpha)$, avec $g_\alpha\in\mathrm{G}$ et card $\mathrm{A}<+\infty$.

(En effet si $g_2\notin\mathrm{G}p\{x;\,x\in\mathrm{P}\}$ $\mathrm{A}=\emptyset$, et si $g_2=\sum_{k=1}^{\mathrm{N}}\varepsilon_k p_k$, avec $\varepsilon_k\in\mathbf{Z}$; et $(p_k\in\mathrm{P})_{k=1}^{\mathrm{N}}$ des points distincts de P; alors $(g_\alpha,\ \alpha\in\mathrm{A})=(p_k;\ 1\leq k\leq\mathrm{N})$).

En combinant ($\star$) et ($\star\star$) nous voyons que pour tout $x \in \mathrm{I}m\,\pi_{n_1}^{0_G}$, $g_2 + n_2 \mathrm{P}$ est x-négligeable; donc puisque pour tout $y \in \mathrm{I}m\,\pi_{n_2}^{g_2}$ nous avons $\operatorname{supp} y \subset g_2 + n_2 \mathrm{P}$ nous obtenons que $x \perp y$, et ceci démontre (α).

Si nous répétons l'argument ci-dessus avec $n_1 = n > 0$ et $n_2 = 0$ nous obtenons que $x \in \mathrm{I}m\,\pi_n^g$ et $\delta \in \Delta(\mathrm{G}) \Rightarrow x \perp \delta$ qui entraîne (β).

Remarque (iv). — La démonstration de l'assertion (γ) ci-dessus pour le cas particulier des groupes sans torsion et contenue implicitement dans une publication de A. B. Simon ([3]).

Nous démontrons maintenant :

LEMME. — *En utilisant* (α), (β) *et* (γ) *seulement nous pouvons déduire que* $\mathrm{T}(c) \Rightarrow \mathrm{T}(d)$.

Preuve. — Notons par b_n^g la bande complexe engendrée par $\mathrm{I}m\,\pi_n^g$ et observons que puisque pour $x \in \mathrm{I}m\,\pi_n^g$, $\operatorname{supp} x \subset g + n\mathrm{P}$ nous avons $b_n^g \subset \mathrm{M}(\mathrm{G})$. [L'assertion ($\delta$) est équivalente du fait que $b_n^g = \mathrm{I}m\,\pi_n^g$ mais nous n'utiliserons pas ceci dans la suite.] Nous avons alors :

(a) $b_1^{0_G} = \mathrm{I}m\,\pi_1^{0_G} = \mathrm{M}_c(\mathrm{P}) \subset \mathrm{M}(\mathrm{G})$.

(b) Pour tout $g \in \mathrm{G}$, $n \geqq 1$ et $x \in \mathrm{I}m\,\pi_n^g$ alors $\mathrm{R}x \in \mathrm{I}m\,\pi_n^g$ et si $y \ll x$ alors $y \in \mathrm{I}m\,\pi_n^g$. Ceci est une conséquence du fait que $\mathrm{T}_n \subset \mathrm{M}(\Omega_n)$ est une bande complexe, et du fait que $\pi_n^{0_G} = \check{\omega}_n|_{\Gamma_n}$ combiné avec $\mathrm{I}m\,\pi_n^g = \delta_g \star \mathrm{I}m\,\pi_n^{0_G}$.

(c) $b_n^g = \overline{\mathrm{I}m\,\pi_n^g} \subset \mathrm{M}_c(\mathrm{G})$. Ceci résulte de ($b$) et de ($\beta$).

(d) Pour tout choix $g_j \in \mathrm{G}$; $n_j \in \mathbf{Z}$, $n_j \geqq 1$; et $x_j \in \mathrm{I}m\,\pi_{n_j}^{g_j}$; $j = 1, 2$ nous voyons que (α) entraîne que : $(g_1; n_1) \neq (g_2; n_2) \Rightarrow x_1 \perp x_2$.

De plus, en utilisant (c) ci-dessus et la définition de la loi de multiplication dans T, nous voyons que $x_1 \star x_2 \in b_{n_1+n_2}^{g_1+g_2}$.

(e) En combinant (c), (d) et (γ) nous obtenons une décomposition de Riesz-Lebesgue :

$$\mathrm{M}_c(\mathrm{G}) = \bigoplus_{g \in \mathrm{G};\, n \geqq 1} b_n^g \oplus \mathrm{I},$$

où I est comme dans (γ).

(f) En combinant (a), (d), (e) et (γ) nous voyons que

$$\overline{\mathrm{M}_c^2} \cap \mathrm{M}_c(\mathrm{P}) = \{0\}.$$

Et (f) entraîne que $\mathrm{T}(c) \Rightarrow \mathrm{T}(d)$, au moins pour le cas spécial où G est métrisable; le cas général peut facilement se déduire du cas métrisable, mais nous ne nous étendrons pas là-dessus.

Application. — En combinant le lemme, la démonstration de (α) et (β), et les remarques (i), (ii) et (iv), nous voyons que nous avons en effet obtenu la démonstration de $\mathrm{T}(d)$ pour le cas spécial $\mathrm{G} = \mathbf{R}$.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) W. RUDIN, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 66, 1960, p. 199-202.
(2) N. BOURBAKI, *Intégration*, Livre VI, chap. II et V.
(3) A. B. SIMON, *J. Math. An. Appl.*, 6, 1963, p. 266-276.

(*Département de Mathématiques, Faculté des Sciences d'Orsay*).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Fonctions entières (n variables) et fonctions plurisousharmoniques de type exponentiel.* Note (*) de M. **Pierre Lelong**, présentée par M. Jean Leray.

1. Si $F(z) = F(z_1, \ldots, z_n)$ est une fonction entière, on convient de lui associer la fonction plurisousharmonique $V(z) = \log|F(z)|$; on désigne par (S) la classe des fonctions plurisousharmoniques dans tout C^n, par $(S^e) \subset (S)$ celles de type exponentiel fini; $V \in (S)$ est de type exponentiel γ, $(\gamma \geqq 0)$, si

$$(1) \qquad \limsup \|z\|^{-1} V(z) = \gamma, \qquad \|z\| \to +\infty.$$

Le langage se justifie par référence à $\varphi_0(z) = \log\|z\|$ qui, dans (S), est une fonction, non constante, de plus petite croissance (*cf.* Proposition 2). En particulier, $V^+(z) = o(\log\|z\|)$ et $V \in (S)$ entraînent que $V(z)$ soit constante.

Si $f(u)$ est à valeurs réelles on pose :

$$f^*(u) = \text{rég. sup} f(u) = \limsup f(u + u'), \qquad \|u'\| \to 0.$$

Une partie A d'une variété analytique complexe X sera dite de classe (M) si tout point $z \in A$ appartient à un domaine $X' \subset X$ dans lequel il existe une suite V_n de fonctions plurisousharmoniques négatives sur X' et telles que

$$[A \cap X'] \subset [z;\, W(z) < W^*(z)], \qquad \text{où} \quad W(z) = \limsup V_n(z);$$

une telle fonction $W(z)$ sera dite de classe (M). On dira que $A \subset C^n$ est *globalement* C^n*-polaire* si $A \subset [z;\, V(z) = -\infty]$, $V \in (S)$. On établit l'additivité dénombrable de tels ensembles.

Proposition 1. — *Soient* $V_n \in (S)$ *et* $W = \limsup V_n$, *la suite* V_n *étant majorée sur tout compact de* C^n. *Alors, si* $W^* = \text{rég. sup}\, W$ *est une constante, l'ensemble* $[z;\, W(z) < W^*(z)]$ *est globalement* C^n*-polaire.*

Proposition 2. — *Soit* $V(z)$ *une fonction plurisousharmonique dans* C^n *et* $M(r) = \sup V(z)$, $\|z\| = r$. *Alors, si l'on pose :*

$$(2) \qquad a = \liminf_{r=\infty} \frac{M(r)}{\log r};$$

$$(3) \qquad a(z) = \limsup \frac{V(tz)}{\log t} \qquad (t > 0,\ t \to +\infty),$$

on a les propriétés suivantes :

a. Si $a \leqq 0$, $V(z)$ *est une constante;*

b. Si $0 < a < \infty$, *la limite* (2) *existe et* $a^*(z) = a$. *De plus, l'ensemble* $[z;\, a(z) < a]$ *est globalement* C^n*-polaire.*

2. Indicatrices. — A un vecteur unitaire

$$l = \{ l_k + i l'_k;\ 1 \leqq k \leqq n \},$$

on associe le rayon $z_k = (l_k + il'_k)\,t$, $t > 0$ et le sous-espace complexe $C^1(l) : z_k = (l_k + il_k)\,u$, u complexe; on pose $\lambda = l\,e^{i\varphi} = \{(l_k + il'_k)\,e^{i\varphi}\}$.

$$(4)\qquad L_r(\zeta, z) = \limsup \frac{1}{t} V(\zeta_k + tz_k), \qquad \text{pour } t \to +\infty,\ t > 0;$$

$$(5)\qquad L_c(\zeta, z) = \limsup \frac{1}{|u|} V(\zeta_k + uz_k) \qquad \text{pour } |u| \to +\infty.$$

On note par I les *indicatrices* correspondantes :

$$I_r(\zeta, l) = L_r(\zeta, l);\qquad I_c(\zeta, \lambda) = L_c(\zeta, \lambda) \qquad \text{pour } \|l\| = 1,\ \|\lambda\| = 1.$$

Proposition 3. — *a. Les fonctions* $L_r(\zeta, z)$, $L_c(\zeta, z)$ *sont des fonctions de classe* (M) *en* $\zeta \times z$. *De plus, on a :*

$$(6)\qquad L_r(\zeta, \sigma z) = \sigma L_r(\zeta, z) \qquad \textit{pour tout } \sigma > 0;$$

$$(7)\qquad L_c(\zeta, uz) = |u|\, L_c(\zeta, z) \qquad \textit{pour tout } u \textit{ complexe};$$

b. $L_c(\zeta, z) = \inf_{\theta} L(\zeta, ze^{i\theta})$;

c. Pour ζ *fixé, l'ensemble* $L_c(\zeta, z) < 0$ *se compose de variétés linéaires* C^1 *issues de* ζ *et est globalement* C^n*-polaire.*

Une fonction $V(z)$ de classe (M) dans C^1 qui vérifie (6) s'identifie à $rh(\theta)$, où $r = |z|$, $\theta = \arg t.z$, la droite $x\cos\theta - y\sin\theta = h(\theta)$ enveloppant un « diagramme de Pólya », c'est-à-dire un compact convexe P_r dans C^1.

3. Indicatrices régularisées. — Si ω est un voisinage de l_0 sur la sphère unité, le cône $\Gamma(\zeta, \omega)$ de sommet ζ, de base ω contient tout cylindre de base bornée de direction l_0 en dehors d'un compact; on a donc : $\text{rég.}\sup_{\zeta\times l} I_r(\zeta, l) = \text{rég.}\sup_{l} I_r(\zeta, l)$, et de même pour $I_c(\zeta, \lambda)$. On désignera par $I^*_r(\zeta, l)$, $I^*_c(\zeta, \lambda)$ les deux fonctions obtenues qu'on *appellera indicatrices régularisées* (*respectivement radiale et cerclée*) *de centre* ζ.

Proposition 4. — *a. Les fonctions* $\text{rég.}\sup_{\zeta} I_r(\zeta, l)$ *et* $\text{rég.}\sup_{\zeta} I_c(\zeta, \lambda)$ *sont indépendantes du centre* ζ; *pour l fixé, l'ensemble* $[\zeta;\ I_r(\zeta, l) < \text{rég.}\sup_{\zeta} I_r(\zeta, l)]$ *est globalement* C^n*-polaire; de même pour* $I_c(\zeta, \lambda)$, λ *étant fixé;*

b. Les indicatrices régularisées $I^*_r(\zeta, l)$ *et de* $I^*_c(\zeta, \lambda)$ *sont indépendantes du centre* ζ; *on les notera* $I^*_r(l)$ *et* $I^*_c(\lambda)$ *respectivement.*

On a encore

$$L^*_r(\zeta, z) = \text{rég.}\sup_{z} L_r(\zeta, z) = L^*_r(z) = \|z\|\, I^*_r(l)$$

et, $L^*_c(z) = \|z\|\, I^*_c(\lambda)$, où l'on pose : $\|z\|\, l = \{\|z\|\,(l_k + il'_k) = z_k\}$.

Définition. — *On appellera indicatrices régularisées, respectivement radiale et cerclée de* $V(z) \in (S^e)$ *les fonctions* $I^*_r(l)$ *et* $I^*_c(\lambda)$.

$I^*_r(\lambda)$ et $I^*_c(l)$ sont les restrictions à la sphère unité S^{2n-1} des fonctions plurisousharmoniques $L^*_r(z)$ et $L^*_c(z)$. On désignera par (S^e_r) [respectivement (S^e_c)] les deux classes de fonctions plurisousharmoniques qui vérifient $V(\sigma z) = \sigma V(z)$ pour tout $\sigma > 0$ [respectivement $V(uz) = |u|\, V(z)$ pour tout u complexe]; on a : $(S^e_c) \subset (S^e_r) \subset (S^e)$.

PROPOSITION 5. — *Soit* $V(z)$ *une fonction plurisousharmonique de type exponentiel et* $L_r^*(z)$, $L_c^*(z)$ *les fonctions plurisousharmoniques associées à ses indicatrices régularisées : les opérations* $V \to L_r^*$ *et* $V \to L_c^*$ *sont des projections de* (S^e) *sur* (S_r^e) *et* $S_c^e)$.

4. L'étude des indicatrices $I_r^*(l)$, $I_c^*(\lambda)$ se ramène à celle des classes (S_r^e), (S_c^e). Concernant la seconde, on a :

PROPOSITION 6. — *a. Si* $V \in (S_c^e)$, *on a* $V \geqq 0$ *et* $\log V$ *est plurisousharmonique;*

b. $V \to \log V$ *applique* (S_c^e) *sur un sous-ensemble* (S_0) *de* (S) *engendré par les fonctions* $U(z) = 1/m \log |P(z)|$, *où* $m =$ *degré* P, $P(z)$ *étant un polynome homogène quelconque, et* (S_0) *l'ensemble des fonctions qui sont les* $\left(\text{rég.}\sup_z\right)\left[\limsup_q U_q(z)\right]$ *pour les suites* $U_q(z)$ *bornées sur tout compact.*

En effet, si $V \in (S_c^e)$, $V(a) > 0$ entraîne $V(ua) = -\infty$ pour tout u complexe. L'ensemble $V > 0$ est à la fois ouvert et C^n-polaire, il est donc vide. De plus, $\Delta_c = [z; V(z) < 1]$ est un domaine d'holomorphie ayant l'origine comme point intérieur et si $\delta(\lambda)$ est la distance de l'origine à la frontière de Δ_c dans $C^1(\lambda)$, on a $\delta(\lambda) = V^{-1}(\lambda)$; *a* résulte alors d'une propriété classique de $\delta(\lambda)$. En développant en série de polynomes homogènes une fonction Φ ayant Δ_c comme domaine d'holomorphie, on établit *b*; Δ_c détermine $V \in (S_c^e)$ et l'indicatrice $I_c^*(\lambda)$. En considérant la transformée de Fourier-Borel de Φ on a une réciproque plus précise :

COROLLAIRE. — *Soit* $u(z) \in S_c^e$ *et* p *la projection* $(S^e) \to (S_c^e)$ *donnée par* $V(z) \to L_c^*(z)$. *Alors* $p^{-1}(u)$ *contient une fonction de la forme* $\log |F(z)|$, F *étant entière de type exponentiel.*

Concernant la classe (S_r^e), on a :

PROPOSITION 7. — *a. Si* $v \in (S_r^e)$, *la restriction* $v_\lambda(u) = V(\lambda u)$ *à un sous-espace* $C^1(\lambda)$ *est une fonction convexe* $\varphi(u', u'')$, $u = u' + iu''$;

b. L'ensemble $\Delta_r = [z; V(z) < 1] \cup [z; V(-z) < -1] = \Delta_r^{(1)} \cup \Delta_r^{(2)}$ *est un ouvert d'holomorphie ayant l'origine comme point intérieur; on a*

$$V(z) + V(-z) \geqq 0 \qquad et \qquad \Delta_r^{(1)} \cap \Delta_r^{(2)} = \emptyset.$$

On peut se ramener comme dans le cas $n = 1$ à un diagramme qui soit un compact P_r : dans chaque $C^1(\lambda)$ on construit la polaire réciproque par rapport au cercle unité de la frontière de $\Delta_r \cap C^1(\lambda)$: on détermine ainsi un convexe compact $P_r(\lambda)$; $P_r = \bigcup_\lambda P_r(\lambda)$ est un compact contenu dans $\|z\| < \gamma$.

Un ensemble de classe (M) est de mesure nulle ([1]) sur toute variété à n dimensions (réelles), qui est l'image holomorphe dans C^n d'un ouvert du sous-espace R^n des réels de C^n. Ceci donne, par exemple, si $z_k = r_k e^{i\varphi_k}$, les φ_k étant fixés :

COROLLAIRE 1. — *a. Si les* φ_k, $1 \leqq k \leqq n$ *sont fixés, on a* $L^*(r_k e^{i\varphi_k}) = \limsup I_r(0, \rho_k e^{i\varphi_k})$, *quand, dans l'espace* R^n *des* $|z_k|$, *le*

point $\xi = (\rho_k) \to \xi_0 = (r_k)$ *sur un ensemble qui n'est de* R^n*-mesure nulle dans aucun voisinage de* ξ_0;

b. De même, $I_r^*(r_k e^{i\varphi_k}) = \lim\sup I_r(0, \rho_k e^{i\varphi_k})$ *quand* $\rho_k \to r_k$, $\Sigma\rho_k^2 = \Sigma r_k^2 = 1$;

c. De même, si les φ_k *sont fixés et les* r_k *variables avec* $\Sigma r_k^2 = 1$, *on a* (²)

$$\sup_{r_k} I_r(r_k e^{i\varphi_k}) = \sup_{r_k} I_r^*(r_k e^{i\varphi_k}).$$

En se référant au théorème de Hartogs « réel » établi dans le travail (¹), on a encore :

COROLLAIRE 2. — *Soit* V *une fonction plurisousharmonique de type exponentiel fini* γ *dans* C^n *et* $\psi(x) = \psi(x_1, \ldots, x_n)$ *une fonction continue sur les réels vérifiant* $\psi(\sigma x) = \sigma\psi(x)$ *pour tout* $\sigma > 0$. *On la prolonge à* C^n *en posant* $\overline{\psi}(z_1, \ldots, z_n) = \psi(x_1, \ldots, x_n)$ *pour* $z_k = x_k + iy_k$. *Alors si l'on a sur les réels :*

$$\lim\sup \frac{1}{t} V(tx) \leqq \psi(x) \qquad (t > 0,\ t \to +\infty),$$

on a les propriétés suivantes :

a. Quel que soit $\varepsilon > 0$, *il existe un voisinage* $U(\varepsilon)$ *des réels sur la sphère* $\|z\| = 1$, *tel qu'on ait pour* $l \in U(\varepsilon)$, $\|l\| = 1$:

$$I_r(l) \leqq I_r^*(l) \leqq \overline{\psi}(l) + \varepsilon;$$

b. Pour tout $\varepsilon > 0$, *il existe deux constantes* $d(\varepsilon)$, $C(\varepsilon)$ *telles qu'on ait*

$$V(z) \leqq \overline{\psi}(x) + \varepsilon\|x\| + d(\varepsilon)\|y\| + C(\varepsilon).$$

En effet $K = [z_k = x_k + iy_k;\ y_k = 0,\ 1/2 \leqq \|x\| \leqq 2]$ est compact dans le domaine $D = [1/4 < \|z\| < 4]$; d'après le théorème de Hartogs « réel », il existe une majoration $V_t(z) = (1/t)\,V(tz) \leqq \overline{\psi}(x) + \varepsilon\|x\|$ sur un ouvert D' contenant K, donc en particulier sur $K' = [z = x + iy;\ x \in K,\ \|y\| < \alpha]$ pour un certain $\alpha > 0$. Hors du cône de sommet l'origine, de base K', on a :

$$\|x\| \leqq 2\|y\|\alpha^{-1},$$

ce qui établit l'énoncé avec $d(\varepsilon) = (\gamma + \varepsilon)(1 + 2\alpha^{-1})$; le cas $\varphi(x) = \Sigma a_k |x_k|$, $V = \log|F|$, F entière avait été étudié (³) par la transformation de Fourier-Borel.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(¹) *Cf.* P. LELONG, *Ann. Inst. Fourier*, 11, 1961, p. 515-562.

(²) Pour $n = 2$ et $V = \log|F|(z_1, z_2)$, on retrouve des résultats obtenus au moyen de la transformation de Fourier-Borel par V. K. Ivanov (*Math. Sbornik*, 47 (89), 1959, p. 3-16) et par Rankin (*Dokl. Akad. Nauk*, 153, 1963, p. 278-281).

(³) A. MARTINEAU, *J. Anal. Jérusalem*, 11, 1963, propos. 1.9, p. 84-94.

(95, *boulevard Jourdan, Paris,* 14ᵉ.)

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Semi-continuité du sous-gradient d'une fonctionnelle.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Moreau**, présentée par M. Jean Leray.

1. On invoque dans cette Note la notion de *semi-continuité supérieure d'une application multivoque*, telle qu'elle est exposée par C. Berge [1] selon les idées de G. Bouligand et G. Kuratowski. Soit Γ une telle application, associant à tout point x d'un espace topologique X une partie $\Gamma(x)$ (éventuellement vide) d'un espace topologique Y. On dira que Γ est *semi-continue supérieurement* au point x_0 de X si à tout Ω, ouvert dans Y contenant $\Gamma(x_0)$, on peut associer un voisinage V de x_0 dans X tel que, pour tout $x \in V$, on ait $\Gamma(x) \subset \Omega$. Si Γ est une application univoque, cette notion se réduit à la continuité usuelle.

Proposition 1. — *Soit* Y *un espace topologique séparé et soit f une fonction numérique* inf-compacte [2], *c'est-à-dire une application de* Y *dans* $\overline{\mathbf{R}} = [-\infty, +\infty]$ *telle que, pour tout* $r \in \mathbf{R}$, *l'ensemble*

$$f^{\leqq}(r) = \{ y \in Y : f(y) \leqq r \}$$

soit compact dans Y. *Alors l'application multivoque* $r \to f^{\leqq}(r)$ *de* $\mathbf{R}$ *dans* Y *est semi-continue supérieurement en tout point de* $\mathbf{R}$.

Démonstration. — On remarque d'abord que f est une fonction numérique semi-continue inférieurement sur Y, puisque, pour tout $r \in \mathbf{R}$, l'ensemble $f^{\leqq}(r)$ est fermé.

Soit $r_0 \in \mathbf{R}$ et soit Ω un ouvert de Y contenant l'ensemble (éventuellement vide) $f^{\leqq}(r_0)$. Il faut montrer l'existence d'un voisinage I_0 de r_0 dans $\mathbf{R}$ tel que $f^{\leqq}(r) \subset \Omega$ pour tout $r \in I_0$. Choisissons $r_1 > r_0$ et notons

$$K = f^{\leqq}(r_1) \cap \complement_Y \Omega.$$

Si K est vide, l'assertion est triviale, avec $I_0 =]-\infty, r_1]$, puisque alors

$$r \leqq r_1 \Rightarrow f^{\leqq}(r) \subset f^{\leqq}(r_1) \subset \Omega.$$

Si K n'est pas vide, il est, tout au moins, compact et ne rencontre pas $f^{\leqq}(r_0)$. A chaque point $y \in K$, donc tel que $f(y) > r_0$, associons un réel $\lambda(y) \in]r_0, f(y)[$; en vertu de la semi-continuité inférieure de f, il s'y associe $\omega(y)$, ouvert dans Y contenant y, tel que

$$f[\omega(y)] \subset]\lambda(y), +\infty].$$

La compacité de K implique l'existence d'une famille finie $y_1, y_2, \ldots, y_n$ telle que les $\omega(y_i)$ recouvrent K. Notons

$$r_2 = \min \{ r_1, \lambda(y_1), \ldots, \lambda(y_n) \} > r_0.$$

Appelant η un élément de Y, on voit que l'hypothèse $f(\eta) \leqq r_2$ entraîne $\eta \in f^{\leqq}(r_1)$ et $\eta \notin K$, donc entraîne $\eta \in \Omega$; bref $f^{\leqq}(r_2) \subset \Omega$, ce qui légitime notre assertion avec $I_0 =]-\infty, r_2]$.

2. Soit maintenant E un espace vectoriel topologique quelconque sur le corps des réels et soit E′ son dual topologique *muni de la topologie faible.*

Proposition 2. — *Soit f une fonction définie sur* E, *à valeurs dans* $\overline{\mathbf{R}}$, *bornée supérieurement sur un ouvert* 0 *de* E. *Soit* f^* *la* fonction polaire ([3]) *de f :*

$$f^*(x') = \sup_{x \in E} [\langle x, x' \rangle - f(x)].$$

A tout $x \in E$ *et tout* $\xi \subset \mathbf{R}$, *on associe l'ensemble* (*convexe fermé dans* E′, *éventuellement vide*) *:*

$$S(x, \xi) = \{ x' \in E' : f^*(x') - \langle x, x' \rangle + \xi \leqq 0 \},$$

ce qui définit une application multivoque de l'espace topologique $E \times \mathbf{R}$ *dans* E′. *Quels que soient* $x_0 \in 0$ *et* $\xi_0 \in \mathbf{R}$, *cette application est semi-continue supérieurement au point* (x_0, ξ_0) *et l'ensemble* $S(x_0, \xi_0)$ *est équicontinu* (*donc compact dans* E′).

Démonstration. — Par une translation dans E et une translation dans **R**, ramenons-nous au cas où x_0 est l'origine de E et où $\xi_0 = 0$. Les raisonnements utilisés dans une précédente Note ([4]) montrent que la fonction f^* est *inf-équicontinue* ([5]), c'est-à-dire que, pour tout $r \in \mathbf{R}$, l'ensemble $f^{*\leqq}(r)$ est une partie équicontinue de E′; en outre sa fonction polaire $f^{**} \leqq f$ est continue à l'origine de E, puisque convexe et majorée sur 0.

Premier cas : $S(0, 0) = \varnothing$, c'est-à-dire

$$\min_{x' \in E'} f^*(x') = -f^{**}(0) > 0.$$

Choisissons $\nu \in]f^{**}(0), 0[$; en vertu de la continuité de f^{**}, l'ensemble

$$V = \{ x \in E : f^{**}(x) < \nu \}$$

est un voisinage de zéro dans E. Par addition avec

$$f^{**}(x) + f^*(x') - \langle x, x' \rangle \geqq 0 \quad (\text{définition de } f^{**}),$$
$$\nu > f^{**}(x) \quad (\text{c'est-à-dire } x \in V),$$

l'inégalité $\xi > \nu$ implique

$$f^*(x') - \langle x, x' \rangle + \xi > 0.$$

Donc,

$$x \in V, \qquad \xi > \nu \Rightarrow S(x, \xi) = \varnothing,$$

ce qui achève la démonstration dans ce cas.

Deuxième cas : $S(0, 0) \neq \varnothing$, c'est-à-dire

$$\min_{x' \in E'} f^*(x') \leqq 0.$$

Par translation dans E′ (ce qui ajoute à f^{**} une fonction linéaire continue), faisons en sorte que S(O, O) contienne l'origine de E′. Soit Ω un ouvert de E′ contenant S(O, O); d'après la proposition 1, il existe $\mu > 0$ tel que l'ensemble équicontinu

$$K = S(0, -\mu) = \{x' \in E' : f^*(x') \leq \mu\}$$

soit contenu dans Ω. L'ensemble

$$W = \left\{x \in E : \max_{x' \in K} \langle x, x' \rangle \leq \frac{\mu}{2}\right\}$$

est un voisinage de zéro dans E.

Démontrons la proposition en établissant l'implication

$$(1) \qquad x \in W, \quad \xi > -\frac{\mu}{2} \Rightarrow S(x, \xi) \subset K \subset \Omega.$$

Comme l'ensemble $S(x, \xi)$ est fonction décroissante de ξ, il suffit de raisonner dans l'hypothèse $\xi < 0$.

Supposons donc $\xi \in]-\mu/2, 0[$; alors $S(x, \xi)$ contient l'origine de E′, laquelle appartient aussi au demi-espace ouvert

$$\Delta = \{x' \in E' : \langle x, x' \rangle - \xi - \mu < 0\}.$$

Si $x \in W$, l'hyperplan frontière de ce demi-espace ne rencontre pas $S(x, \xi)$; en effet l'équation de cet hyperplan

$$(2) \qquad \langle x, x' \rangle - \xi - \mu = 0$$

conjointe à la définition de $S(x, \xi)$,

$$f^*(x') - \langle x, x' \rangle + \xi \leq 0$$

entraîne $f^*(x') - \mu \leq 0$, c'est-à-dire $x' \in K$, d'où selon la définition de W,

$$\langle x, x' \rangle \leq \frac{\mu}{2}$$

et, en rapprochant de (2), l'inégalité $\xi \leq -\mu/2$ qui contredit l'hypothèse faite sur ξ.

Comme l'ensemble $S(x, \xi)$ est convexe, il doit être contenu dans le demi-espace Δ. Pour tout x' appartenant à cet ensemble, on a donc les inégalités

$$\langle x, x' \rangle - \xi - \mu < 0,$$
$$f^*(x') - \langle x, x' \rangle + \xi \leq 0$$

qui entraînent $f^*(x') - \mu < 0$, d'où $x' \in K$. Cela établit l'implication (1).

3. Tirons maintenant des corollaires de la proposition 2. Conformément à de précédentes publications (6), nous disons que $x' \in E'$ est *un sous-gradient* de f au point x si la fonction affine continue

$$u \to \langle u - x, x' \rangle + f(x),$$

laquelle prend la même valeur que f au point x, minore f partout sur E. Nous notons $\partial f(x)$ l'ensemble (convexe, fermé, éventuellement vide) des sous-gradients de f au point x, ce qui définit une application multivoque de E dans E'. On tire de la définition de f^* que x' appartient à $\partial f(x)$ si et seulement si

$$f(x) + f^*(x') - \langle x, x' \rangle \leq 0,$$

de sorte que $\partial f(x) = S[x, f(x)]$.

On obtient ainsi :

PROPOSITION 3. — *Si la fonction numérique f est finie et continue au point x_0 de* E, *l'application multivoque $x \to \partial f(x)$ de* E *dans* E' *est semi-continue supérieurement en ce point*; *en outre, pour tout x dans un certain voisinage de x_0 l'ensemble $\partial f(x)$ équicontinu.*

Passons enfin au cas particulier où, la fonction f étant *convexe et faiblement différentiable* (c'est-à-dire différentiable « au sens de Gâteaux », ce qui a lieu en particulier, lorsque, E étant un Banach, f est différentiable « au sens de Fréchet »), l'ensemble $\partial f(x)$ est constitué du seul élément $\mathrm{grad} f(x) \in E'$ (gradient de f au point x). L'application $x \to \partial f(x)$ est ainsi univoque et sa semi-continuité supérieure se réduit à la continuité usuelle, d'où le résultat (qu'on peut d'ailleurs obtenir de façon plus directe) :

PROPOSITION 4. — *Si la fonction numérique convexe f est continue et faiblement différentiable sur un ouvert de* E, *l'application univoque $x \to \mathrm{grad} f(x)$ est continue de* E *dans* E' *en tout point de cet ouvert.*

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) C. BERGE, *Espaces topologiques, fonctions multivoques*, Dunod, Paris, 1959.

(2) J.-J. MOREAU, *Inf-convolution*, Faculté des Sciences de Montpellier, *Séminaires de Mathématiques*, 1963 (multigraphié 48 pages), résumé partiellement dans *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5047.

(3) J.-J. MOREAU, *Fonctions convexes en dualité*, Faculté des Sciences de Montpellier, *Séminaires de Mathématiques*, 1962 (multigraphié 18 pages).

(4) *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 1128.

(5) Cette locution a été introduite par P. KREE, *Séminaire Schwartz-Lions*, novembre 1964.

(6) J.-J. MOREAU, *Étude locale d'une fonctionnelle convexe*, Faculté des Sciences de Montpellier, *Séminaires de Mathématiques*, 1963 (multigraphié 25 pages), résumé partiellement dans *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4117.

(*Faculté des Sciences de Montpellier.*)

HYDRAULIQUE. — *Étude de la stabilité de deux cheminées d'équilibre en série sur le même canal d'amenée sans linéarisation des équations.* Note (*)

MM. **Léopold Escande**, Membre de l'Académie, **Jacques Dat** et **Jean Piquemal**.

L'étude est faite sur calculatrice analogique : elle permet de juger du degré d'approximation des résultats analytiques obtenus par linéarisation des équations de fonctionnement de l'installation.

Avec les notations de la figure 1, on établit le système d'équations qui régissent les oscillations des plans d'eau dans deux cheminées d'équilibre placées sur le canal d'amenée d'une usine fonctionnant en réseau séparé.

$$\frac{L_1}{gf_1}\frac{dQ_1}{d\theta}+Z_1-Z_2+\frac{P_{01}}{Q_0^2}Q_1|Q_1|=0;$$

$$\frac{L_2}{gf_2}\frac{dQ_2}{d\theta}+Z_2+\frac{P_{02}}{Q_0^2}Q_2|Q_2|=0;$$

$$Q_2=f_2\frac{dZ_2}{d\theta}+Q_1;$$

$$Q_1=F\frac{dZ_1}{d\theta}+Q;$$

$$Q(H_0+P_{01}+P_{02}+Z_1)=Q_0H_0.$$

Nous supposons un fonctionnement à puissance constante; cette condition est traduite par la dernière équation. Soient

$$Z_{1*}=\frac{Q_0}{F_1}\sqrt{\frac{L_1F_1}{gf_1}},\qquad Z_{2*}=\frac{Q_0}{F_2}\sqrt{\frac{L_2F_2}{gf_2}};$$

$$T_1=2\pi\sqrt{\frac{L_1F_1}{gf_1}},\qquad T_2=2\pi\sqrt{\frac{L_2F_2}{gf_2}}.$$

Nous posons

$$\frac{Z_{1*}}{Z_{2*}}=\beta;\qquad \frac{T_1}{T_2}=\tau.$$

Pour donner plus de généralité à notre étude, nous considérons les variables adimensionnelles

$$z_1=\frac{Z_1}{mZ_{1*}},\qquad z_2=\frac{Z_2}{mZ_{1*}},\qquad h_0=\frac{H_0}{Z_{1*}};$$

$$p_{01}=\frac{P_{01}}{Z_{1*}},\qquad p_{02}=\frac{P_{02}}{Z_{1*}},\qquad q_1=\frac{Q_1}{\alpha Q_0};$$

$$q_2=\frac{Q_2}{\alpha Q_0},\qquad q=\frac{Q}{\alpha Q_0},\qquad t=\frac{2\pi\rho\theta}{T_1},$$

m, α, ρ, sont des coefficients sans dimension destinés à faciliter la mise en œuvre de l'analogie.

Le système précédent s'écrit, avec les nouvelles variables :

$$\frac{dq_1}{dt}+\frac{m}{\rho\alpha}(z_1-z_2)+\frac{\alpha}{\rho}p_{01}\,q_1\,|\,q_1\,|=0;$$

$$\frac{dq_2}{dt}+\frac{m}{\rho\alpha}\beta\tau z_2+\frac{\alpha}{\rho}p_{02}\,q_2\,|\,q_2\,|=0;$$

$$\frac{dz_2}{dt}+\frac{\alpha}{\rho m}\frac{\tau}{\beta}(q_1-q_2)=0;$$

$$\frac{dz_1}{dt}+\frac{\alpha}{\rho m}(q_1-q_2)=0;$$

$$q=\frac{h_0}{h_0+p_{01}+p_{02}+mz}.$$

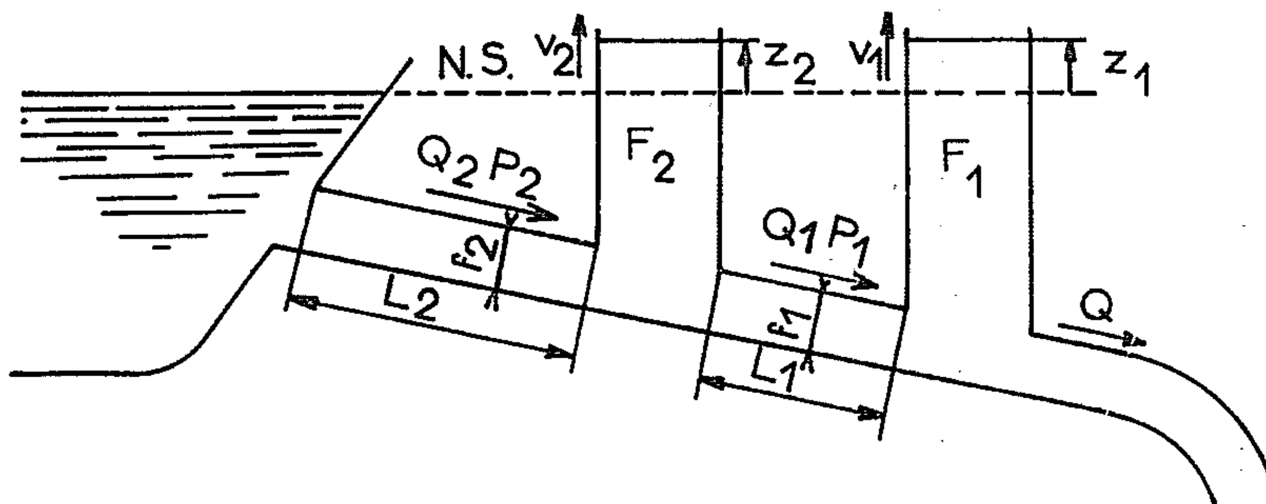


Fig. 1.

L'un de nous, dans une Note précédente (1), a déterminé les conditions de stabilité de cette installation. Après avoir linéarisé les différentes équations, il a abouti aux relations suivantes :

$$F_1\geqq\frac{Q_0^2}{2gH_0}\frac{1}{\dfrac{P_{01}f_2}{L_2}+\dfrac{P_{02}f_1}{L_1}},$$

$$F_2\geqq\frac{1}{P_{02}\left(1-\dfrac{2P_{01}}{H_0}\right)}\left[\frac{Q_0^2}{2gH_0}\left(\frac{L_1}{f_1}+\frac{L_2}{f_2}\right)-(P_{01}+P_{02})F_1\right]$$

qui, avec les notations ci-dessus, peuvent s'écrire

(1) $$p_{01}\geqq\frac{1}{2h_0}-\beta\tau_{p_{02}},$$

(2) $$p_{02}\geqq\frac{\left(\tau+\dfrac{1}{\beta}\right)\dfrac{1}{2h_0}-\tau_{p_{01}}}{\tau+\beta\left(1-\dfrac{2p_{01}}{h_0}\right)}.$$

Le calcul analogique permet de juger du degré d'approximation des deux inégalités précédentes en résolvant le système d'équations, sans aucune hypothèse de linéarisation. Le circuit de calcul est représenté sur la figure 2.

A un ensemble de valeurs h_0, p_{01}, τ, β, correspond une valeur minimale de p_{02}, assurant la stabilité. Nous avons comparé pour chaque ensemble

la valeur donnée par la relation (2) à celle qui a été déterminée sur le calculateur analogique suivant une méthode qui a été exposée dans des Notes précédentes.

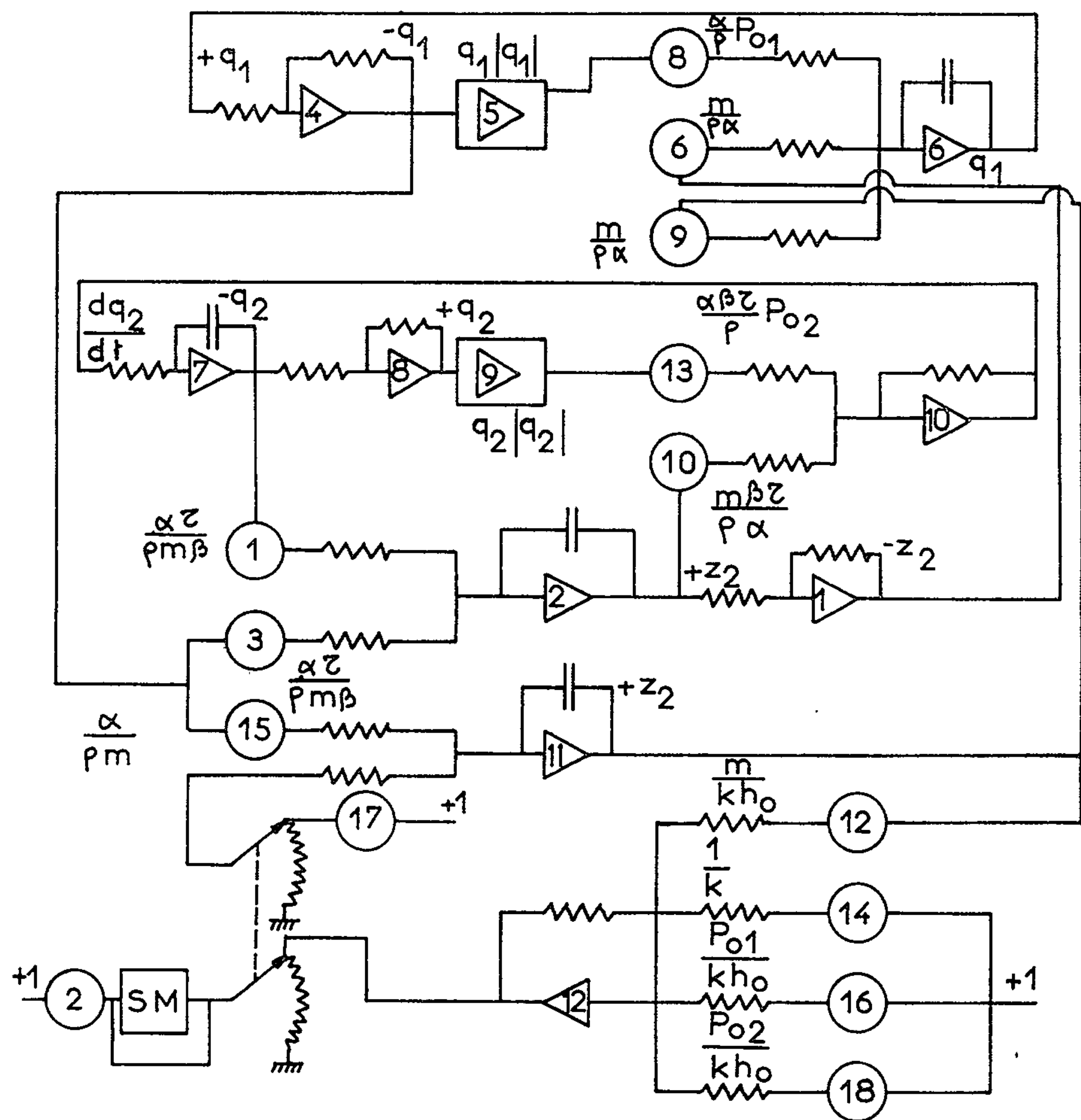


Fig. 2.

La manœuvre créant les oscillations dans le circuit analogique est celle qui, dans l'installation hydraulique, correspond à une ouverture totale instantanée succédant à un régime permanent de débit KQ_0, avec $0 < K < 1$.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous :

h_0.	k.	τ.	β.	p_{01}.	p_{02T} théorique.	p_{02A} analogique.	Écart % $\frac{p_{02A}-p_{02T}}{p_{02T}}$.
10	1	1	0,5	0,05	0,067	0,0719	7,5
10	0,5	3,5	0,6	0,05	0,0203	0,0203	0
8	1	1	0,5	0,05	0,0920	0,0963	4,7
8	0,5	3,5	0,6	0,05	0,0361	0,0361	0
6	1	1	0,5	0,06	0,127	0,140	10
6	0,5	3,5	0,6	0,06	0,054	0,055	1,8
4	1	1	0,5	0,05	0,186	0,197	6
4	0,5	3,5	0,6	0,05	0,073	0,0760	4

La valeur de p_{02} obtenue à partir des formules théoriques et, par conséquent, la section limite de la chambre correspondante sont inférieures à celles qu'on déduit du calcul analogique : l'erreur est donc en sens inverse de la sécurité.

Cependant l'écart demeure faible et décroît rapidement lorsque le rapport $\tau/\beta = F_1/F_2$ augmente; il devient négligeable lorsque la hauteur de chute relative croît.

Dans la pratique, la cheminée intermédiaire se réduit souvent à un puits destiné à capter un débit d'apport et sa section est telle que τ/β est grand.

On peut donc conclure que l'emploi des formules théoriques permet d'obtenir les sections limites des cheminées d'équilibre avec une bonne approximation.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) J. Dat, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2711.

(2) L. Escande et J. Piquemal, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4921; 259, 1964, p. 2773.

(*Laboratoire d'Hydraulique de l'Université de Toulouse, 2, rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne.*)

ÉLASTICITÉ. — *Sur une méthode de détermination des pulsations naturelles d'un milieu continu unidimensionnel.* Note (*) de M. **Michel Lalanne**, transmise par M. Léopold Escande.

Nous nous proposons de prévoir les pulsations naturelles d'un solide élastique unidimensionnel vibrant en flexion pure. A cet effet, nous le considérons comme constitué de n éléments juxtaposés et respectivement caractérisés par leur moment d'inertie d'aire I_k par rapport à un axe passant par le centre de gravité de l'aire et perpendiculaire au plan de flexion, leur longueur L_k et leur masse M_k. L'élasticité du milieu est définie par son module de Young E. Les paramètres auxquels nous nous référerons pour les calculs ultérieurs afférents à l'extrémité de l'élément de rang k sont :

T_k, effort tranchant;
C_k, moment fléchissant;
ψ_k, angle de la tangente de la déformée avec l'axe des x, horizontal;
Y_k, élongation verticale.

Il est clair que ces paramètres sont théoriquement surabondants et que la seule considération de Y_k eut été suffisante, mais le procédé actuel de calcul s'est imposé notamment parce qu'il permet d'introduire les conditions aux limites telles qu'elles résultent de l'expérience. Assimilant l'ordonnée du centre d'inertie d'un élément courant à la demi-somme des ordonnées de ses extrémités et pratiquant un développement limité pour chacune des grandeurs envisagées, on obtient l'équation matricielle

$$\{U_{k-1}\} = \boxed{A_k}\,\{U_k\},$$

avec

$$\{U_k\} = \begin{Bmatrix} T_k \\ C_k \\ \psi_k \\ Y_k \end{Bmatrix} \quad \text{et} \quad \boxed{A_k} = \begin{bmatrix} 1 + \frac{dce}{3a} & \frac{de}{a} & \frac{ce}{a} & \frac{2e}{a} \\ c + \frac{c^2 de}{6a} & 1 + \frac{dce}{2a} & \frac{c^2 e}{2a} & \frac{ce}{a} \\ d + \frac{c d^2 e}{9a} & \frac{2d}{c} + \frac{d^2 e}{3a} & 1 + \frac{dce}{3a} & \frac{2de}{3a} \\ \frac{de}{3a} & \frac{d}{a} & \frac{c}{a} & \frac{b}{a} \end{bmatrix}$$

On a posé, en outre,

$$a = 1 - \frac{M_k \omega^2 L_k^3}{48 EI_k},$$

$$b = 2 - a, \qquad e = \frac{M_k \omega^2}{2},$$

$$c = L_k,$$

$$d = \frac{L_k^2}{2 EI_k}.$$

Le comportement élastique du milieu est alors caractérisé par la matrice

$$\boxed{A_{ij}} = \boxed{A_1}, \quad \boxed{A_2}, \quad \ldots, \quad \boxed{A_n}.$$

La théorie précédente a été vérifiée dans le cas d'une verge à section variable dont une extrémité était encastrée et l'autre libre. On sait que ces conditions entraînent que T_n, C_n, Y_0, ψ_0 soient nuls en sorte que

$$\begin{Bmatrix} \psi_0 \\ Y_0 \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{33} & a_{34} \\ a_{43} & a_{44} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \psi_n \\ Y_n \end{Bmatrix} = \boxed{b_{ij}} \begin{Bmatrix} \psi_n \\ Y_n \end{Bmatrix}.$$

Les pulsations annulant le développement du déterminant de la sous-matrice $\boxed{b_{ij}}$ sont celles que nous recherchons.

Dans le cas actuel le calcul a fait appel successivement à 2, 3, 4, 5, 6, 10, 20 et 30 éléments. Nous avons constaté la convergence des valeurs respectivement obtenues pour la pulsation fondamentale ω_1 vers celle de 309,15 s^{-1}.

n	2.	3.	4.	5.	6.	10.	20.	30.
$\omega_1 (s^{-1})$	304,1	307,1	308	308,5	308,7	309	309,1	309,15

Ce résultat a été confirmé expérimentalement avec une précision nettement supérieure au millième, la moyenne des enregistrements étant de 309,3 s^{-1}.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(Institut des Sciences de l'Ingénieur, parc Robert Bentz, Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

AÉROTHERMODYNAMIQUE. — *Écoulement supersonique avec réactions chimiques rapides autour d'un corps à nez émoussé.* Note (*) de M. **Ernest Larisch**, présentée par M. Maurice Roy.

Étude de l'influence des réactions chimiques à cinétique rapide sur l'écoulement derrière l'onde de choc détachée qui se forme en avant d'un obstacle placé dans un courant hypersonique. Des conditions de choc modifiées, qui tiennent compte de la relaxation, sont déduites par la méthode de Germain et Guiraud ([1]). L'écoulement au voisinage de l'axe de révolution est ensuite étudié, en utilisant, en première approximation, la solution de Lighthill ([2]). Plus précisément, en supposant que l'épaisseur du choc est petite par rapport à sa distance de détachement, on détermine l'influence de la relaxation chimique sur cette distance et sur la pression d'arrêt.

1. Les équations du mouvement dans la zone de réactions rapides contiennent, après écriture sous forme adimensionnelle, un petit paramètre

(1) $$\varepsilon = \frac{V_\infty}{R \inf L_i^{(c)}},$$

avec les notations suivantes : R désigne le rayon de courbure de l'onde de choc sur l'axe de révolution, V_∞ la vitesse du courant amont, $L_i^{(c)}$ la valeur juste en aval d'un choc normal du second membre de l'équation d'évolution du $i^{\text{ième}}$ degré d'avancement; cette équation s'écrit $D\xi_i/Dt = L_i(\xi, p, \rho)$, p et ρ désignant la pression et la masse spécifique.

Les effets de cinétique chimique se traduisent par une petite perturbation apportée à la solution avec équilibre chimique. Cependant, cette perturbation est singulière car il existe, accolée à l'onde de choc, une zone étroite de relaxation chimique où l'écart à l'équilibre chimique est important. Il s'impose donc de traiter le problème par la méthode des développements proximaux et distaux raccordés ([3]). Dans la région de quasi-équilibre, les grandeurs qui caractérisent l'écoulement peuvent être représentées par des séries en ε, $X = X_0 + \varepsilon X_1 + \ldots$, l'approximation linéaire en ε étant pratiquement suffisante.

Nous avons démontré antérieurement ([4]) que les équations du mouvement, à l'extérieur de la couche limite, sont alors celles de Navier, sans conduction de chaleur et avec seulement un coefficient de viscosité, celui volumique μ_v, sa valeur étant fournie par la théorie du son à basse fréquence. Les quantités p et h qui figurent dans les équations à la place de la pression et de l'enthalpie thermodynamiques sont définies par les relations

(2) $$p_{\text{therm}} = p - \mu_v \nabla \mathbf{v}; \qquad h_{\text{therm}} = h - \frac{\mu_v}{\rho} \nabla \mathbf{v},$$

et correspondent avec la masse et l'entropie spécifiques, à un seul état d'équilibre thermodynamique.

2. Les conditions sur l'onde de choc qui conviennent aux équations de Navier et qui tiennent compte de l'existence de la zone de relaxation, s'obtiennent par la technique de Germain et Guiraud. Appliquée au cas actuel, cette technique consiste à écrire les relations de conservation pour un petit cylindre d'axe normal à l'onde de choc, une de ses bases étant située dans le courant non perturbé, tandis que l'autre se trouve à une distance en aval du choc pour laquelle l'écoulement est déjà convenablement décrit par les équations de Navier. On arrive aux conditions modifiées suivantes de Rankine-Hugoniot :

$$\rho w - \rho_\infty W = -\frac{1}{H_1 H_2}[(U_1 H_2 \bar{\rho})_{,1} + (U_2 H_1 \bar{\rho})_{,2}], \tag{3}$$

$$\rho w u_1 - \rho_\infty W U_1 = -\frac{1}{H_1}\bar{p}_{,1} - \frac{1}{H_1 H_2}[(H_2 U_1^2 \bar{\rho})_{,1} + (U_1 U_2 H_1 \bar{\rho})_{,2} + (U_1 U_2 H_{1,2} - U_2^2 H_{2,1})\bar{\rho}], \tag{4a}$$

$$p - \mu_\nu \nabla \mathbf{v} + \rho w^2 - p_\infty - \rho_\infty W^2 = \left(\frac{K_1 U_1^2}{H_1} + \frac{K_2 U_2^2}{H_2}\right)\bar{\rho} + \left(\frac{K_1}{H_1} + \frac{K_2}{H_2}\right)\bar{p}, \tag{5}$$

$$h - \frac{\mu_\nu}{\rho}\nabla \mathbf{v} + \frac{1}{2}\mathbf{v}^2 = H_\infty. \tag{6}$$

On obtient également une relation (4 *b*) qui se déduit de (4 *a*) en permutant les indices 1 et 2.

Ces équations sont écrites dans un système de coordonnées x_1, x_2 formé par les lignes de courbure de la surface du choc, dont H_1 et H_2 sont les coefficients de la première forme quadratique fondamentale et K_1, K_2 les courbures principales. Les composantes de la vitesse sont U_1, U_2, W avant le choc; u_1, u_2, w après le choc, l'indice ∞ caractérise l'écoulement amont et la notation $M_{,i}$ représente la dérivée $\partial M/\partial x_i$.

Les seconds membres de (3) à (6) contiennent les quantités $\bar{\rho}$, $\bar{p}$ qui dépendent de l'évolution de la pression et de la masse spécifique dans la zone de relaxation chimique d'un choc plan normal stationnaire de vitesse amont W. Dans le cas auquel les relations (3) à (6) sont appliquées sur le front du choc,

$$\bar{f} = \bar{f}_c = \int_0^\infty [f(z) - f_0]\, dz, \tag{7}$$

avec $f_0 = f(\infty)$, f étant une des quantités p, ρ et z une coordonnée normale au choc plan. Les fonctions $p(z)$, $\rho(z)$ qui caractérisent la structure de la zone de relaxation sont, généralement, connues [(5), (6)]. A l'ordre d'approximation considéré, les relations de choc peuvent pourtant être appliquées sur toute autre surface intérieure à la zone de relaxation; il suffit pour cela de modifier la valeur des $\bar{f}$. Dans le cas auquel la surface qui porte les conditions aux limites est parallèle au choc à une distance δ vers l'aval, il suffit de remplacer $\bar{f}$ par

$$\bar{f}_\delta = \bar{f}_c + \delta(f_\infty - f_0). \tag{8}$$

3. L'écoulement derrière le choc se détermine en utilisant, comme première approximation, la solution pour un écoulement sans relaxation. Déjà pour les gaz idéaux, la déduction analytique de cette solution est difficile ([7]). Nous avons donc appliqué les considérations qui précèdent à l'étude du voisinage de l'axe de révolution, en partant de la solution avec densité constante de Lighthill; Lighthill trouve une fonction de courant du type $\Psi_0 = \sin^2\theta\, V_\infty\, R^2 \psi(r/R, \alpha)$, où R est le rayon du choc supposé sphérique et α le rapport des densités à travers l'onde ($\alpha < 1$). L'écoulement de base étant incompressible, on a $\rho_0 \nabla \mathbf{v}_0 = 0$ et les effets de relaxation interviennent uniquement par la modification des conditions aux limites. On obtient des importantes simplifications en appliquant les conditions de choc sur la surface qui se trouve à une distance du choc telle que $\bar{\rho}_{\delta\rho} = 0$. L'équation d'état utilisée est linéaire :

$$\frac{h - h_n}{h_n} = \mu \frac{p - p_n}{p_n} + \nu \frac{\rho - \rho_n}{\rho_n}. \tag{9}$$

En explicitant les relations (3) à (6) on trouve que la fonction de courant perturbée a encore la forme de Lighthill

$$\Psi = \Psi_0 + \Psi_1 = \sin^2\theta\, R_{\text{eff}}^2 U_{\text{eff}} \psi\left(\frac{r}{R_{\text{eff}}}, \alpha_{\text{eff}}\right), \tag{10}$$

où R_{eff} est le rayon de la sphère $\rho_{\delta\rho} = 0$ et où U_∞, α sont remplacés par des valeurs effectives :

$$U_{\text{eff}} = U_\infty [1 - 2(1 - \pi_1)\, \mathcal{R}^{-1}] \qquad \alpha_{\text{eff}} = \{1 + [2(1 + \pi_1) - \mu(1 + \alpha)\, \Delta^{-1}]\mathcal{R}^{-1}\}\, \alpha, \tag{11}$$

les notations étant

$$\begin{cases} \bar{p}_{\delta\rho} = \bar{p} + \delta_\rho (p_0 - p_\infty) = \mathcal{R}^{-1} \rho_\infty V_\infty^2 R \cos^2\theta (1 + \pi_1 \sin^2\theta + \ldots), \\ \Delta = \nu + \alpha\mu - \alpha^2 (2 + \mu + \nu). \end{cases} \tag{12}$$

Ainsi, en désignant par $\delta_0 = R\, g(\alpha)$ la distance de détachement pour la solution de Lighthill, nous obtenons dans le cas de la relaxation rapide :

1° pour la distance de détachement :

$$\delta = \delta_\rho + R_{\text{eff}}\, g(\alpha_{\text{eff}}); \tag{13}$$

2° pour la densité :

$$\rho = \rho_0 - \frac{1}{\mathcal{R}} \frac{\mu(1 + \alpha)}{\alpha\Delta} \rho_\infty; \tag{14}$$

3° pour la pression d'arrêt :

$$P = P_0 + \frac{\rho_\infty V_\infty^2}{2\mathcal{R}} \left[1 + \frac{\nu - (\nu + 2)\alpha^2}{\Delta}\right]. \tag{15}$$

(*) Séance du 18 janvier 1965.

([1]) P. GERMAIN et J.-P. GUIRAUD, *Conditions de choc et structure des ondes de choc dans un écoulement stationnaire de fluide dissipatif*, Publication O.N.E.R.A. n° 105, 1962.

(2) M. J. LIGHTHILL, *J. Fluid Mech.*, 2, nº 1, 1957.
(3) M. LÉNARD, *Gas Dynamics of chemically reacting gas mixtures near equilibrium*, dans *Dynamics of manned lifting planetary entry*, Scala, A. C. Harrison et M. Rogers, 1963.
(4) E. LARISCH, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4133.
(5) M. ROY, *Structure de l'onde de choc et des flammes déflagrantes*, Publication O.N.E.R.A. nº 63, 1953.
(6) P. V. MARRONE, *Inviscid nonequilibrium flow behind bow and normal shock waves*, CAL-QM-1626-A-12 (I), 1963.
(7) H. CABANNES, *Détermination théorique de l'écoulement d'un fluide derrière une onde de choc détachée*, O.N.E.R.A., Note technique nº 5, 1951.

(*ONERA, Châtillon-sous-Bagneux.*)

MAGNÉTOAÉRODYNAMIQUE. — *Écoulement d'un fluide imparfaitement conducteur avec champ quasi aligné.* Note (*) de M. **Roger Thibault**, présentée par M. Henri Villat.

Dans la détermination d'un écoulement autour d'un profil mince pour un mouvement à champ quasi aligné, la méthode des perturbations fait apparaître les indéterminations suivantes : dans le cas supersonique, la solution générale dépend d'une solution arbitraire de l'équation d'Ackeret, et dans le cas subsonique d'une fonction harmonique et d'une solution arbitraire de l'équation de Prandt-Glauert.

1. On considère des mouvements dans l'espace, d'un fluide, de nombre de Reynolds magnétique fini R_M. Ces mouvements ne dépendent que de deux variables x et y. L'obstacle est un profil mince, surface cylindrique dont les génératrices sont parallèles à Oz. On suppose les projections sur Oxy du champ magnétique et de la vitesse alignées à l'infini, et par une translation parallèle à Oz, on se ramène à un alignement dans l'espace. Mais cette configuration à l'infini n'entraîne plus comme dans ([1]) l'alignement dans tout l'espace. On étend alors la méthode des perturbations qui a été utilisée dans le cas plan avec un champ aligné ([2]) ou croisé ([3]).

2. α étant l'angle du champ magnétique à l'infini avec le plan Oxy, $\vec{e_i}$ $(i = 1, 2, 3)$ les vecteurs unitaires des axes, les perturbations adimentionnelles $\vec{v}$, $\vec{h}$, ρ, p de la vitesse, du champ magnétique, de la densité et de la pression satisfont au système :

$$\frac{\partial \rho}{\partial x} + \operatorname{div} \vec{v} = 0,$$

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial x} = -\overrightarrow{\operatorname{grad}}\, p + \frac{1}{A^2}\left[\frac{\partial \vec{h}}{\partial x} - (\vec{e}_1 + \vec{e}_3 \operatorname{tg}\alpha)\, \overrightarrow{\operatorname{grad}}\, \vec{h}\right],$$

$$\frac{\partial \vec{h}}{\partial x} = \frac{\partial \vec{v}}{\partial x} - (\vec{e}_1 + \vec{e}_3 \operatorname{tg}\alpha) \operatorname{div} \vec{v} + \frac{1}{R_M}\Delta \vec{h},$$

$$M^2 \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial \rho}{\partial x}.$$

L'équation de Resler et McCune qui s'en déduit pour la variable $\vec{\xi} = \operatorname{rot} \vec{h}$ s'écrit ici :

$$(1)\qquad \left[\Delta - M^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right]\left[\frac{1 - A^2}{A^2}\frac{\partial \vec{\xi}}{\partial x} + \frac{1}{R_M}\Delta \vec{\xi}\right] = \frac{M^2}{A^2}\left[(\vec{e}_1 + \vec{e}_3 \operatorname{tg}\alpha) \wedge \overrightarrow{\operatorname{grad}}\right]\left[\frac{\partial}{\partial x}(\vec{e}_1 + \vec{e}_3 \operatorname{tg}\alpha)\, \overrightarrow{\operatorname{rot}}\, \vec{\xi}\right].$$

En comparant les composantes 1 et 3 on obtient pour la variable $\zeta = \xi \operatorname{tg}\alpha + (\partial h_3/\partial y)$ l'équation (2) tandis que ξ et h_3 sont liées par (3).

$$(2)\qquad \left[\Delta - M^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right]\left[\left(\frac{1}{A^2} - 1\right)\frac{\partial \zeta}{\partial x} + \frac{1}{R_M}\Delta\zeta\right] = 0,$$

$$(3)\qquad \left[\Delta - M^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\right]\left[\left(\frac{1}{A^2} - 1\right)\frac{\partial h_3}{\partial x} + \frac{1}{R_M}\Delta h_3\right] = \frac{M^2}{A^2}\operatorname{tg}\alpha \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\partial \xi}{\partial y} - \operatorname{tg}\alpha\, \Delta h_3\right].$$

3. Les transformées de Fourier de ζ et h_3, désignées par $\mathcal{Z}(\lambda, y)$ et $\mathcal{H}(\lambda, y)$ satisfont respectivement aux équations :

$$a\frac{d^4\mathcal{Z}}{dy^4}+b\frac{d^2\mathcal{Z}}{dy^2}+c\mathcal{Z}=0,$$
$$a'\frac{d^4\mathcal{H}}{dy^4}+b'\frac{d^2\mathcal{H}}{dy^2}+c'\mathcal{H}=-i\lambda M^2\frac{d\mathcal{Z}}{dy},$$

avec

$$a=\frac{A^2}{R_M},\qquad b=\frac{A^2}{R_M}(M^2-2)\lambda^2+i\lambda(A^2-1),\qquad c=\frac{A^2}{R_M}(1-M^2)\lambda^4+(A^2-1)(M^2-1)i\lambda^3,$$
$$a'=a,\qquad b'=b-i\lambda M^2(1+\mathrm{tg}^2\alpha),\qquad c'=c+i\lambda^3M^2\,\mathrm{tg}^2\alpha,$$

Les conditions d'amortissement quand $y\to\pm\infty$ imposent à $\mathcal{Z}$ l'une des formes suivantes :

si $M^2<1$:

$$\mathcal{Z}(\lambda, y_\pm)=C(\lambda)\,e^{r_{1\pm}y}+D(\lambda)\,e^{r_{2\pm}y};$$

si $M^2>1$:

$$\mathcal{Z}(\lambda, y_\pm)=C(\lambda)\,e^{r_{1\pm}y},$$

où

$$r_{1+}=-r_{1-}=-\alpha\left(1+i|\lambda|\frac{A^2-1}{A^2}\frac{R_M}{2\alpha^2}\right),$$

avec

$$\alpha=\left[\frac{\lambda^2+\sqrt{\lambda^4+\lambda^2R_M^2A^{-4}(1-A^2)^2}}{2}\right]^{\frac{1}{2}},$$
$$r_{2+}=-r_{2-}=-|\lambda|\sqrt{1-M^2}$$

et où l'on a supposé que la solution présente la propriété de symétrie quand on change y en $-y$. $\mathcal{H}(\lambda, y)$ s'écrit ensuite, en supposant cette fois la propriété d'antisymétrie :

$$\mathcal{H}(\lambda, y_\pm)=\pm E(\lambda)\,e^{s_{1\pm}y}\pm F(\lambda)\,e^{s_{2\pm}y}\pm k_1(|\lambda|)_{r_{1+}}C(\lambda)\,e^{r_{1\pm}y}\pm k_2(|\lambda|)_{r_{2+}}D(\lambda)\,e^{r_{2\pm}y},$$

où $s_{1\pm}$ et $s_{2\pm}$ sont les racines de $a's^4+b's^2+c'=0$ et où $k_2=0$ si $M^2>1$.

On en déduit ξ sous la forme

$$(4)\qquad \xi(x, y_\pm)=\frac{1}{\mathrm{tg}\,\alpha\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\left[(1-r_{1\pm}^2k_{1\pm})\,e^{r_{1\pm}y}+D(1-r_{2\pm}^2)\,e^{r_{2\pm}y}\right.$$
$$\left.-s_{1\pm}E\,e^{s_{1\pm}y}-s_{2\pm}F\,e^{s_{2\pm}y}\right]e^{-i\lambda x}\,d\lambda.$$

4. On calcule ensuite la perturbation de vitesse, qui satisfait à

$$(1-M^2)\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}=\frac{M^2}{A^2}\mathrm{tg}\,\alpha\frac{\partial h_3}{\partial x},$$
$$\frac{\partial v}{\partial x}-\frac{\partial u}{\partial y}=\frac{1}{A^2}\xi$$

et l'on obtient

$$u = \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} [\alpha_1 C e^{r_1 \pm y} + \alpha_2 D e^{r_2 \pm y} + \alpha_3 E e^{s_1 \pm y} + \alpha_4 F e^{s_2 \pm y}] e^{-i\lambda x} d\lambda = \frac{\partial \varphi}{\partial x} + u_0,$$

$$v = \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} [\beta_1 C e^{r_1 \pm y} + \beta_2 D e^{r_2 \pm y} + \beta_3 E e^{s_1 \pm y} + \beta_4 F e^{s_2 \pm y}] e^{-i\lambda x} d\lambda = \frac{\partial \varphi}{\partial y} + v_0,$$

où φ — est une solution de l'équation

$$(5) \qquad (1 - M^2) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = 0$$

et où les coefficients α_i et β_i sont déterminés par la résolution de systèmes linéaires. Les α_i sont des fonctions paires de λ et les β_i des fonctions impaires.

De même, la perturbation du champ magnétique est obtenue en résolvant le système

$$\frac{\partial h_x}{\partial x} + \frac{\partial h_y}{\partial y} = 0,$$
$$\frac{\partial h_y}{\partial x} - \frac{\partial h_x}{\partial y} = \xi,$$

et l'on trouve

$$h_x = \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} [\alpha'_1 C e^{r_1 \pm y} + \ldots] e^{-i\lambda x} d\lambda = \frac{\partial \psi}{\partial x} + h_{0x},$$

$$h_y = \frac{\partial \psi}{\partial y} + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} [\beta'_1 C e^{r_1 \pm y} + \ldots] e^{-i\lambda x} d\lambda = \frac{\partial \psi}{\partial y} + h_{0y},$$

où ψ est une fonction harmonique et où les coefficients α'_i et β'_i sont calculés comme les précédents.

5. Bien qu'on ait déjà imposé des conditions de symétrie par l'intermédiaire des fonctions C, D, E et F, les conditions aux limites ne suffisent plus ici à déterminer entièrement la solution. Elles s'écrivent

$$v_0(x) + \frac{\partial \varphi}{\partial y}(x) = Y'(x) \qquad (-1 \leqq x \leqq +1,\ y = 0),$$

$$h_{0y} + \frac{\partial \psi}{\partial y} - v_0 - \frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{1}{R_M} \xi \qquad (-\infty \leqq x \leqq +\infty,\ y = 0),$$

$$h_{0x} = -\frac{\partial \psi}{\partial x} \qquad (-\infty \leqq x \leqq +\infty,\ y = 0),$$

et l'on y ajoutera la donnée de h_3 sur le contour et sur l'axe Ox, en prenant par exemple pour simplifier $h_3 = 0$.

6. Si $M^2 > 1$, l'élimination de v_0 et de φ entre les conditions aux limites conduit à

$$\frac{1}{R_M} \xi - h_{0y} = \frac{\partial \psi}{\partial y} - Y'(x) \qquad (-1 \leqq x \leqq 1,\ y = 0).$$

La transformée de Fourier de $(\partial\psi/\partial y) - Y'(x)$ est donc obtenue comme une combinaison linéaire de C, E et F. L'élimination de ces trois fonctions entre l'équation précédente et les trois équations obtenues en prenant les transformées de Fourier de h_3, v_0 et h_{0z} conduit à l'équation

$$\gamma_1 \mathcal{G}\left[\frac{\partial\psi}{\partial y} - Y'\right] = \gamma_2 \mathcal{G}[v_0] + \gamma_3 \mathcal{G}[h_{0x}],$$

où γ_1 γ_2 γ_3 sont calculés à partir des coefficients α_i, β_i, α'_i, β'_i précédents, puis, en revenant aux antécédents

$$\frac{\partial\psi}{\partial y}(x, \text{o}) = Y'_x + \frac{\text{I}}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\left[Y'(\alpha) - \frac{\partial\varphi}{\partial y}(\alpha, \text{o})\right] K_2(x-\alpha)\,d\alpha$$
$$- \frac{\text{I}}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\partial\psi}{\partial x}(\alpha, \text{o})\, K_3(x-\alpha)\,d\alpha,$$

où

$$K_2 = \frac{\text{I}}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\gamma_2}{\gamma_1}e^{-i\lambda x}\,d\lambda \quad \text{et} \quad K_3 = \frac{\text{I}}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\gamma_3}{\gamma_1}e^{-i\lambda x}\,d\lambda.$$

Cette équation liant les dérivées partielles des fonctions ψ et φ remplace l'équation intégrale qui définissait ψ dans le cas plan. Si l'on part d'une solution arbitraire φ de l'équation (5) (satisfaisant simplement à la condition de symétrie) l'équation précédente se présente exactement sous la même forme que celle qui vaut dans le cas de mouvements plans (2) et se résout de la même façon.

On vérifie que la détermination des fonctions ψ et φ permet ensuite de calculer C, E et F, et par suite les perturbations de vitesse et de champ.

7. Si $M^2 < \text{I}$, la fonction D est une inconnue supplémentaire. ψ et φ sont maintenant des solutions indépendantes de l'équation de Laplace d'une part, et de l'équation de Prandt-Glauert d'autre part, qu'on suppose seulement antisymétriques. A partir de ces fonctions, on peut construire une solution par la même méthode que ci-dessus. On obtient ainsi toutes les solutions possédant la propriété de symétrie.

8. Le problème étudié ici présente donc une indétermination beaucoup plus grande que dans le cas plan. Il ne suffit pas en particulier de compléter les conditions aux limites par une condition supplémentaire relative à la composante suivant Oz du champ magnétique (ou de la vitesse qui s'en déduit) pour pouvoir déterminer complètement la solution symétrique du problème des perturbations.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) R. Thibault, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2528.
(2) L. Dragos, *J. Méc.*, 2, n° 3, 1963, p. 221.
(3) L. Dragos, *A. I. A. A. Journal*, 2, n° 7, 1964, p. 1223.

(Faculté des Sciences de Rouen, Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Sur la structure et l'extension du bourrelet frontal créé sur les monocristaux par le frottement (déplacement préliminaire).* Note (*) de MM. **Michel Barquins** et **Robert Courtel**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

On a déterminé les dimensions et la structure du bourrelet frontal créé par le frottement (déplacement préliminaire) sur une face (111) d'un monocristal de cuivre dans deux directions opposées bien définies. On a trouvé une altitude maximale de l'ordre de 2 μ pour une extension frontale de l'ordre de 115 μ, lorsque la largeur de la trace est de 75 μ, et le coefficient de frottement voisin de 0,45.

L'un de nous a eu l'occasion de montrer antérieurement que le bourrelet frontal, constitué par de la matière refoulée en surface devant un frotteur (de forme sphérique par exemple), pouvait jouer un rôle important dans la production de vibrations de frottement, tandis que la structure même du bourrelet, avec ses lignes de glissement caractéristiques, permettait d'expliquer certains phénomènes d'usure observés à la surface de monocristaux [(1), (2)].

Il paraissait intéressant de déterminer les dimensions exactes, le relief et la structure de ce bourrelet. Nous l'avons fait dans le cas particulier d'un monocristal de cuivre (dont le réseau est cubique à faces centrées) en nous plaçant dans des conditions où la symétrie du phénomène était aisément prévisible, et où nos mesures pouvaient se relier à des observations effectuées par d'autres chercheurs [(3) à (6)].

On a sollicité une face (111) du monocristal, successivement dans les deux directions opposées $[11\bar{2}]$ et $[\bar{1}\bar{1}2]$ à l'aide d'un frotteur de forme sphérique, en saphir poli, de diamètre 1 mm, sur lequel agissaient une force N de 300 g, normale à la surface, et une force tangentielle T variable.

1. La figure 1 montre le résultat de cette sollicitation dans la direction $[11\bar{2}]$ lorsque $T = 80$ g, ce qui est une valeur de la force tangentielle suffisante pour provoquer un « déplacement préliminaire » sans entraîner le mouvement global de glissement dans ces conditions.

Les empreintes de microdureté indiquent que l'écrouissage est le plus marqué au voisinage du frotteur, où la dureté atteint 90 kg/mm² contre 70 kg/mm² dans les zones non perturbées. (Mesures faites sur les empreintes occupant les positions extrêmes, avant de rajouter les empreintes intermédiaires visibles sur la figure 1.)

Trois directions d'émergence des plans de glissement cristallographiques [qui sont les plans de la famille {111}, dits plans « octaédriques »], sont

visibles à l'avant et sur les côtés du frotteur. Devant, les bandes sont constituées par les émergences, perpendiculairement au déplacement, de plans $\{\bar{1}\bar{1}1\}$ qui, pris « à rebrousse-poil », ont glissé, pour le groupe de droite suivant la direction [101], pour le groupe de gauche suivant [110].

Les émergences latérales sont dues, à droite aux plans $\{1\bar{1}1\}$, à gauche aux plans $\{\bar{1}11\}$. [La faible dissymétrie observable sur la figure provient de la légère désorientation de la face cristalline par rapport à (111), introduite par les opérations répétées de polissage mécanique et électrolytique].

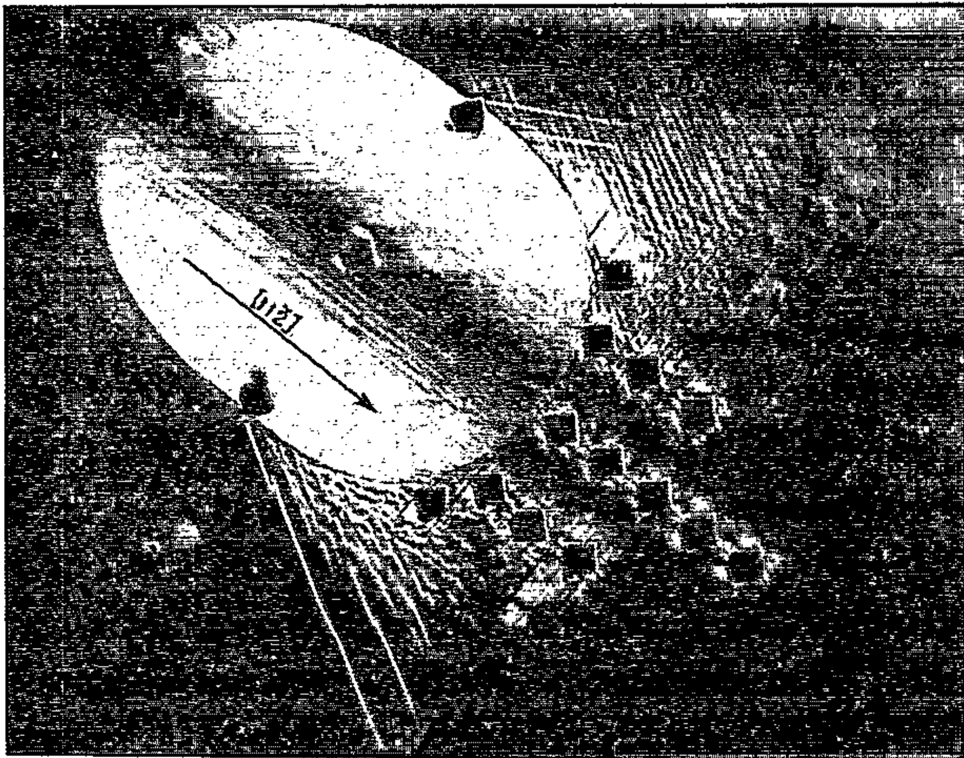


Fig. 1.

La carte du relief d'un bourrelet du même type, et de même orientation, créé par l'action d'un frotteur de diamètre 1 mm sous l'action d'une force tangentielle T = 140 g correspondant au début du glissement ($T/N = f_0 = 0,47$), a été dressée à l'aide des résultats de mesures au microscope d'interférences Leitz, portant sur 891 points distincts de la plage représentée sur la figure 2, où elles sont traduites en lignes de niveau équidistantes de 0,27 μ.

Pour faciliter la représentation intuitive du phénomène, on a dressé (*fig.* 3) une perspective cavalière à partir de plans équidistants, perpendiculaires à la surface du métal et parallèles au déplacement. L'échelle verticale dans cette représentation, a été choisie égale à 25 fois l'échelle horizontale.

Le talus correspondant à l'appui de la bille contre le bourrelet est limité d'un côté par la ligne de niveau zéro : celle-ci est sensiblement circulaire, de rayon 75 μ (égal à la demi-largeur de la trace de frottement); la pente de ce talus, à peu près uniforme entre la ligne de niveau zéro et le point culminant sur l'axe à l'altitude 1,92 μ est $p = 192\,\mu/16\,\mu = 12\,\%$, alors que l'angle du plan tangent à la bille au milieu de cette zone serait

$\alpha_0 = (75 + 8)/500 = 0{,}166$ radian, soit une pente de 16,6 %. La différence traduit sans doute la rétraction élastique du matériau (soulèvement du fond de trace) lorsqu'on relève le frotteur : il serait intéressant d'approfondir ce point.

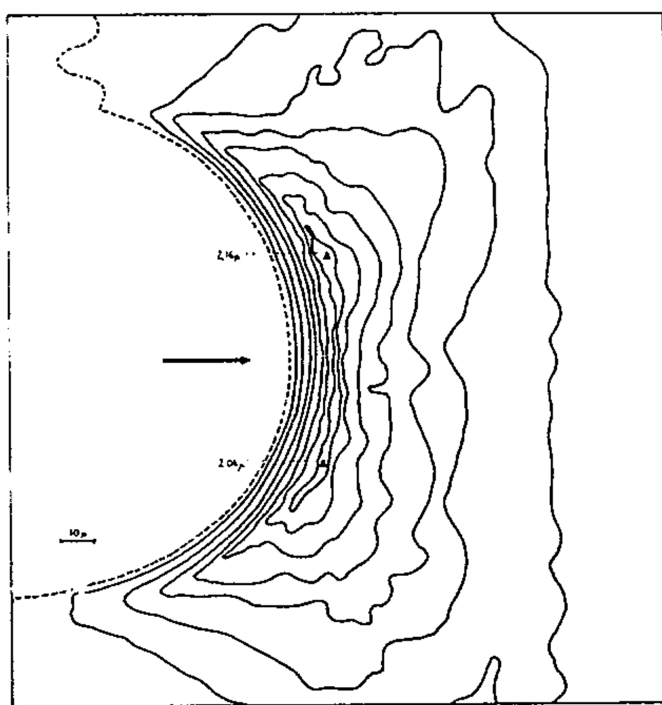


Fig. 2.

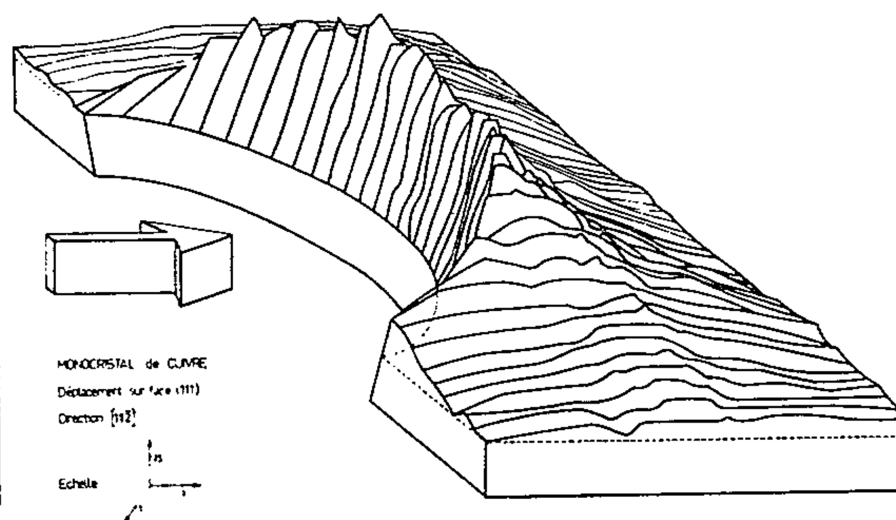


Fig. 3.

De part et d'autre de l'axe, deux sommets sensiblement symétriques, ont pour altitude 2,16 et 2,04 μ respectivement; ils étaient vraisemblablement au contact de la bille au moment de l'arrêt.

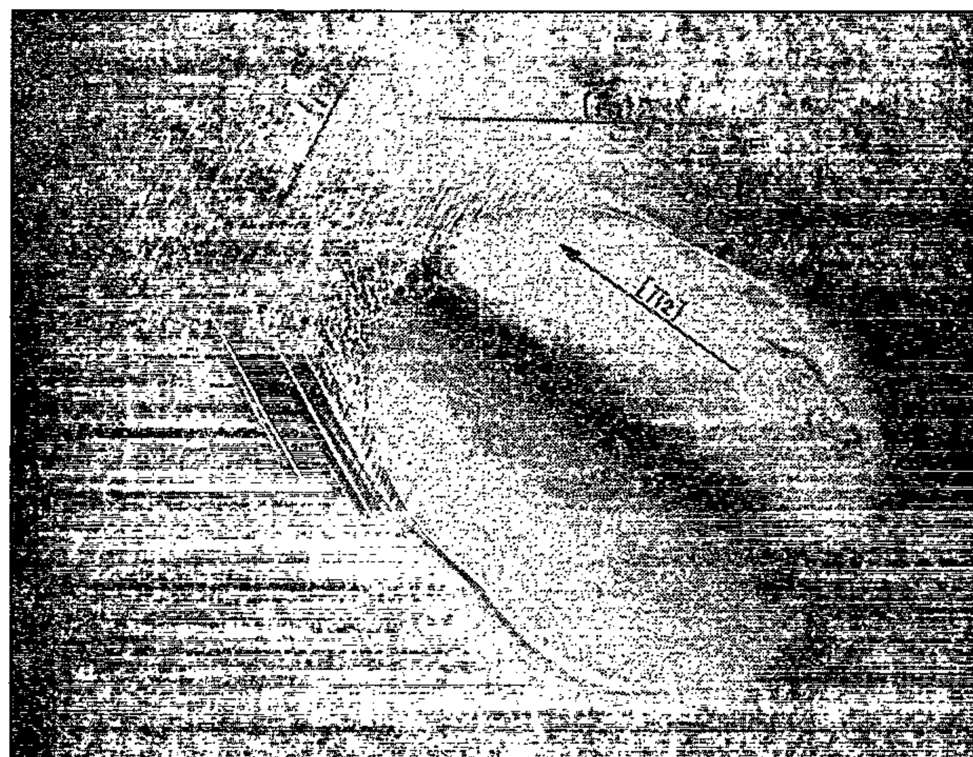


Fig. 4.

La perturbation décelable (élévation au-dessus du niveau zéro initial) s'étend jusqu'à 115 μ environ du bord antérieur de la trace dans l'axe du déplacement. Les quelques sinuosités que présente son tracé sont significatives des irrégularités inévitables du polissage électrolytique.

3. Dans la direction opposée $[1\bar{1}2]$, on provoque, comme il fallait s'y attendre du fait de la symétrie propre au réseau c. f. c., l'apparition d'une structure différente (*fig.* 4, 5 et 6). Les émergences des plans $\{1\bar{1}1\}$, glissant toujours suivant les directions [101] et [110], mais qui sont pris cette fois « dans le sens du poil », sont groupées dans une certaine confusion au voisinage de l'axe, tandis que des plans $\{\bar{1}11\}$ à droite (glissant suivant [101]), des plans $\{1\bar{1}1\}$ à gauche (glissant suivant $[11\bar{0}]$ limitent avec netteté cette zone centrale en constituant de véritables marches

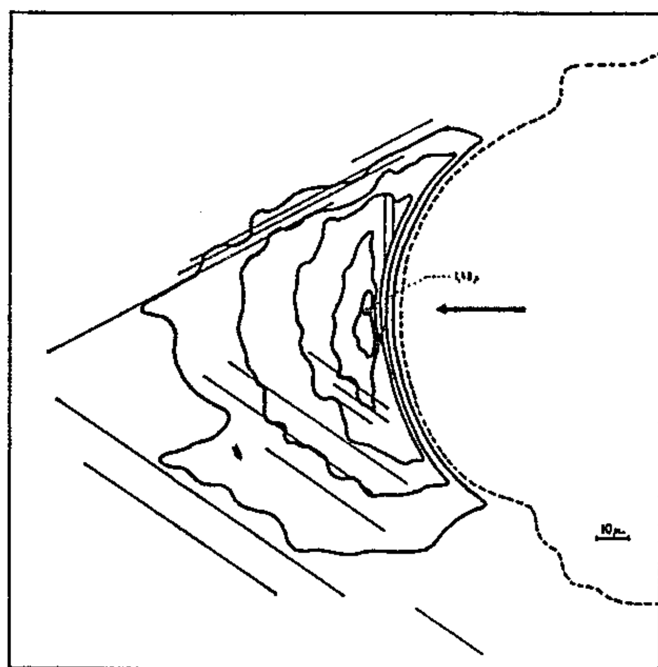


Fig. 5.

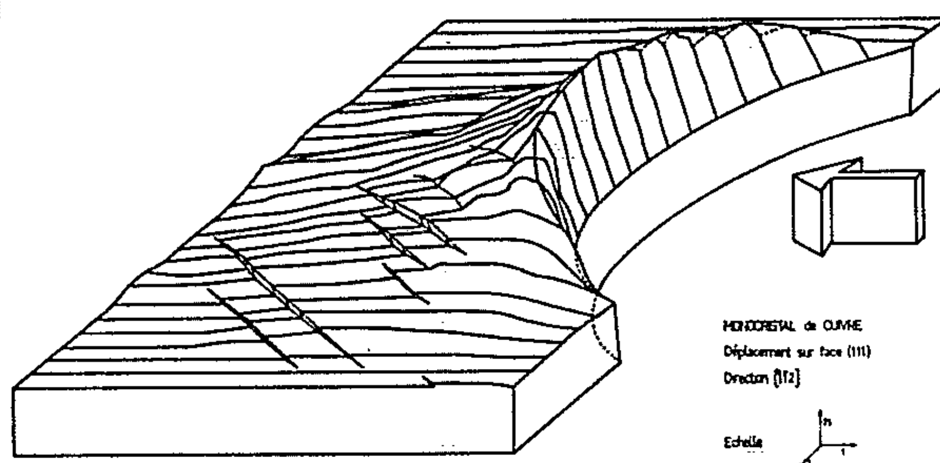


Fig. 6.

ou seuils (en tracés pleins sur la figure 4). L'altitude du sommet unique, situé sur l'axe est de 1,48 μ, et la pente du talus de 14 %, tandis que l'extension de la zone perturbée dans l'axe est encore de 115 μ environ.

En rapport avec le volume apparemment plus faible de matériau déplacé, le coefficient de frottement au départ dans cette direction n'est que de 0,43 (contre 0,47 dans l'autre sens, toutes choses égales d'ailleurs).

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) R. Courtel, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1906.
(2) R. Courtel et P. Rougier, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 805.
(3) J. M. Bailey et A. T. Gwatmey, *A. S. L. E. Trans.*, 5 (I), 1962, p. 45-56.
(4) L. D. Dyer, *Acta Metallurgica*, 9, 1961, p. 928-936.
(5) F. Minari, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6418.
(6) R. Merigoux et F. Minari, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 576.

(*Centre Technique d'Analyse des Surfaces de Frottement du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Charges de rupture en traction de poils de fer entre* 300 *et* 20°K. Note (*) de MM. **Étienne Brouzet** et **René Conte**, transmise par M. Louis Néel.

La charge de rupture en traction des poils de fer augmente sensiblement lorsque la température décroît. Cette variation dépend du diamètre de l'échantillon. Les calculs effectués en supposant l'existence de nuages de Cottrell autour des dislocations conduisent à des résultats en bon accord avec l'expérience.

La charge de rupture de certains métaux tels que le cuivre, le nickel, les alliages non ferreux, croît très sensiblement lorsque la température s'abaisse ([1]). Dans le cas des aciers et même du fer s'il n'est pas particulièrement pur, ce durcissement est accompagné d'une rupture fragile ([1]). Dans une précédente étude sur les poils de fer ([2]) nous avions noté une augmentation importante de la tension critique de cisaillement jusqu'à 20°K. Nous avons entrepris une étude semblable en traction pour des échantillons de différents diamètres à diverses températures jusqu'à 20°K. Nous avons mesuré les forces de rupture par l'allongement d'un ressort à l'aide d'une vis micrométrique et les déformations par le déplacement du noyau d'un transformateur différentiel permettant de déceler le micron.

Notons d'abord que les poils d'un diamètre inférieur à une vingtaine de microns ne présentent pas de fluage. Aux diamètres supérieurs, à 300°K la rupture survient rapidement après une période de fluage linéaire, alors qu'à basse température on observe du fluage logarithmique. La figure 1 donne la valeur des charges de rupture σ mesurées, en fonction de l'inverse du diamètre pour quatre températures différentes.

Les valeurs à 300°K sont bien du même ordre que celles observées par d'autres auteurs pour des diamètres voisins [([4]), ([5])] et nous retrouvons bien une variation linéaire de σ en fonction de l'inverse du diamètre. En effectuant nos mesures à basse température nous avons pu mettre en évidence que la pente de cette droite augmente très sensiblement lorsque la température décroît. Pour souligner ce rôle de la température, nous avons reporté sur la figure 2 la variation de σ en fonction de T pour quatre diamètres différents. On remarque par exemple, que pour des échantillons de 8 μ, à 20°K, on approche de la valeur maximale observée sur les poils de fer les plus fins qui aient été étudiés ($d \sim 1\ \mu$), soit 1300 kg/mm^2 ([4]).

La théorie prévoit bien un durcissement lorsque la température décroît ([6]). Il suffit de considérer des dislocations mobiles, ayant à couper à travers la « forêt » de dislocations constituant le réseau de Franck, avec formation de crans; mais ce durcissement relativement faible, de l'ordre de 20 %,

n'explique pas nos résultats expérimentaux. On peut alors penser à l'existence de *nuages de Cottrell*, dont on sait qu'ils sont constitués par des impuretés ou des défauts ponctuels, la limite élastique puis la rupture survenant après que les dislocations aient été arrachées à leurs impuretés et que les boucles formées s'étendent dans leur plan de glissement. Un calcul de Cottrell et Bilby [7] donne dans le cas du fer la tension critique σ_0 nécessaire pour arracher la dislocation à son nuage en l'absence de toute agitation

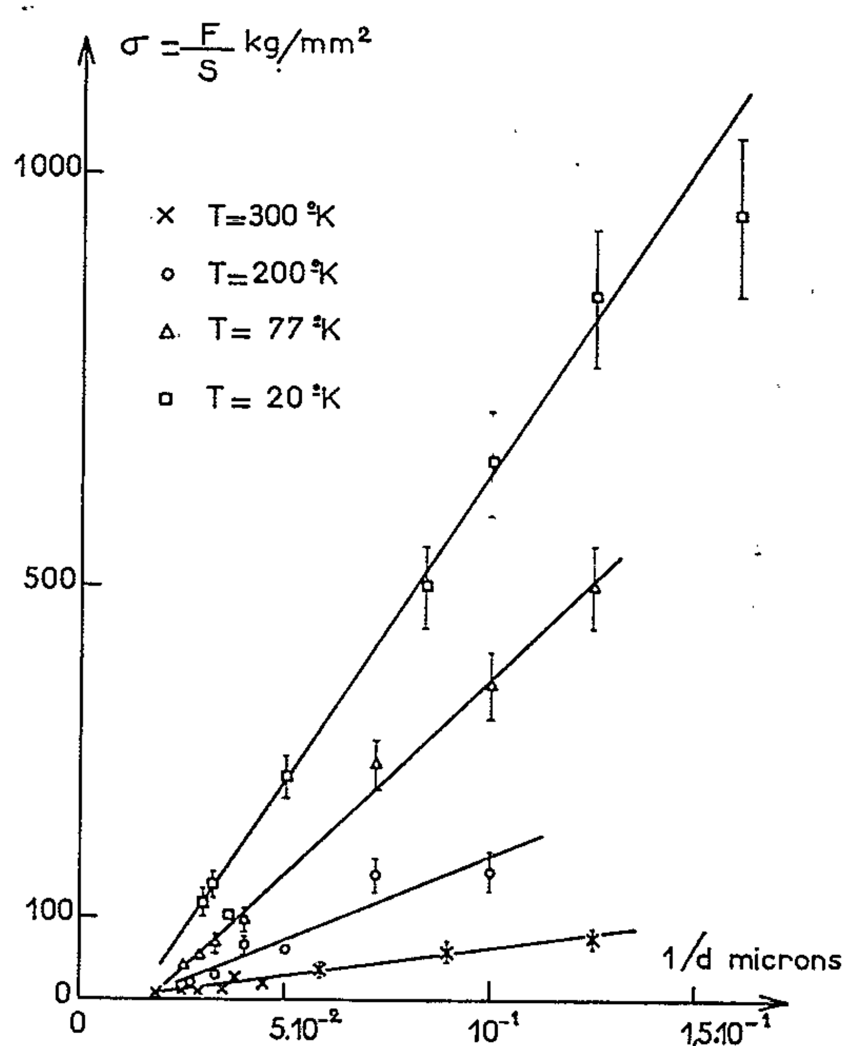


Fig. 1.

thermique, c'est-à-dire à 0°K. L'énergie d'activation d'une dislocation peut alors être calculée en fonction de σ/σ_0, où σ est la tension appliquée :

$$U = D\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)\left[AE\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)\left\{2W\rho - AE\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)\right\}\right]^{\frac{1}{2}},$$

D et E ne dépendant pas des paramètres physiques tels que ρ, distance du nuage à la dislocation et W, tension de ligne; A est une fonction du module d'élasticité, du vecteur de Burgers et de la taille des impuretés. On peut, partant de là, tracer la courbe $U = f(\sigma/\sigma_0)$. La probabilité d'arrachement d'une dislocation est proportionnelle à $\exp\{-U(\sigma/\sigma_0)/kT\}$ et la dislocation sera libérée lorsque cette expression aura atteint une valeur caractéristique. Si les valeurs théoriques et expérimentales de σ/σ_0 pour un poil de diamètre donné sont égalées à une température arbitraire [nous avons choisi 200°K, σ_0 expérimental étant mesuré après extrapolation de la courbe expérimentale $\sigma = f(T)$ jusqu'à 0°K], la valeur de U/kT

peut être calculée; ensuite, gardant U/kT constant, la valeur théorique de σ est déterminée à chaque température. Sur la figure 2 sont indiqués les points expérimentaux et la courbe théorique pour quatre poils de diamètre différent.

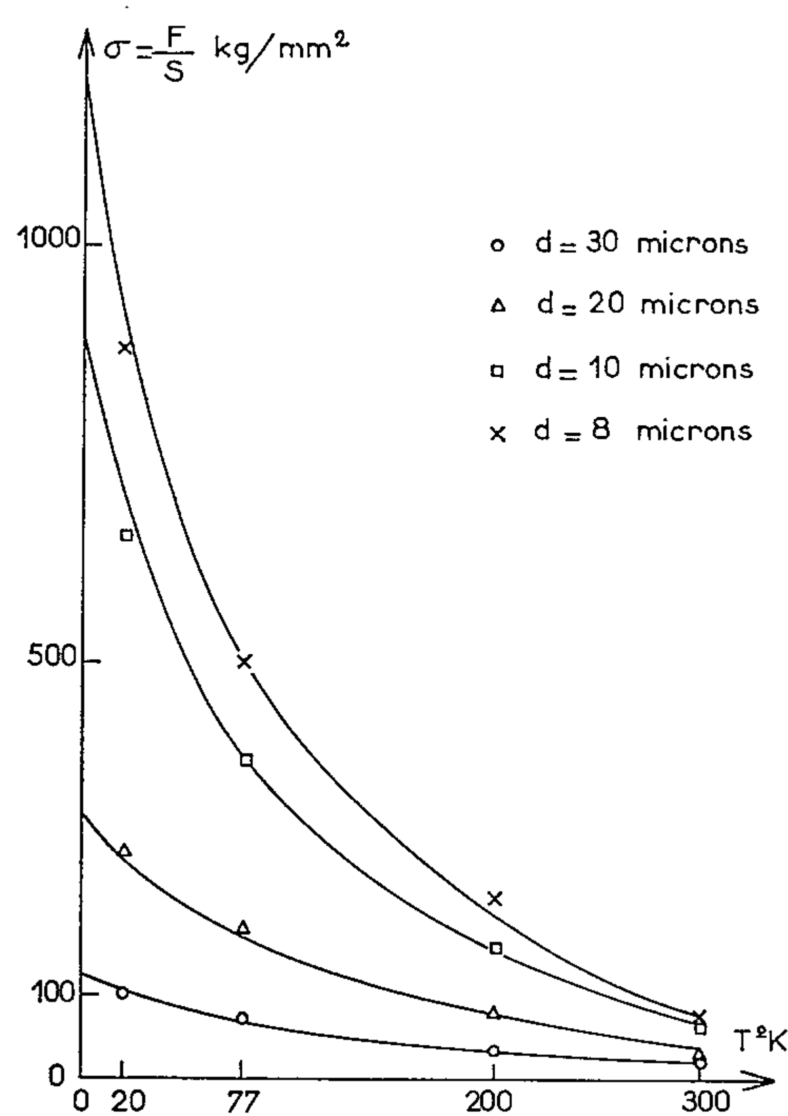


Fig. 2.

L'accord est satisfaisant et permet de penser que le mécanisme que nous venons de proposer pour le mouvement de dislocations, mettant en jeu les impuretés, est applicable ici. Nous avions déjà signalé ce rôle des impuretés lors des mesures de frottement interne [2].

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) H. M. Rosenberg, *Progress in Metal Physics*, 7, 1958, p. 364.
(2) R. Conte, B. Dreyfus et L. Weil, *Act. Metal.*, 10, 1962, p. 1125.
(3) R. Conte et E. Brouzet (non publié).
(4) S. S. Brenner, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 1484.
(5) S. Z. Bokshtein, S. T. Kishkin et L. L. Svetlov, *Sov. Phys. Sol. St.*, 4, 1963, p. 1272.
(6) J. Friedel, *Dislocations*, Pergamon Press, 1964.
(7) A. H. Cottrell et B. A. Bilby, *Proc. Phys. Soc.*, A, 62, 1949, p. 49.

(*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures*
B. P. nº 319, *Grenoble, Isère.*)

AUTOMATIQUE. — *Représentation analytique de l'élément non linéaire dans les asservissements à relais.* Note (*) de MM. **Jean-Charles Gille, Jean-Guy Paquet** et **Jean-Louis Lavoie**, transmise par M. Léopold Escande.

La plupart des méthodes rigoureuses de mécanique non linéaire s'appliquent aux systèmes « continus » (i. e. représentables par des équations différentielles où n'interviennent pas de discontinuités), donc ne peuvent être appliquées telles quelles aux systèmes asservis à relais, essentiellement « discontinus ». Le présent travail propose une représentation des caractéristiques du relais comme limite d'une fonction continue lorsqu'un paramètre convenablement choisi augmente indéfiniment : technique qui peut être utilisée pour rendre l'étude des asservissements par plus-ou-moins tributaire de certaines méthodes générales de mécanique non linéaire.

Pour décrire analytiquement l'élément non linéaire (relais avec seuil) de la figure 1, ayant pour entrée l'erreur $\varepsilon(t)$ d'un système asservi, on utilise la fonction

$$(1)\qquad F_n(\varepsilon, \sigma) = \int_0^{\varepsilon} \varphi_n(\sigma, \nu)\, d\nu = \frac{n}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\varepsilon} [e^{-n^2(\nu+\sigma)^2} + e^{-n^2(\nu-\sigma)^2}]\, d\nu,$$

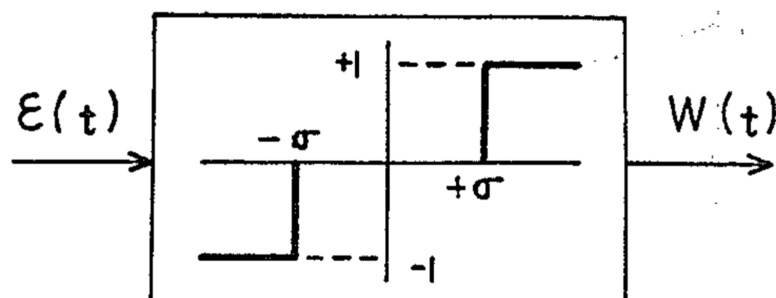


Fig. 1. — Relais avec seuil $\pm\sigma$ dans un asservissement dont l'erreur est $\varepsilon(t)$.

c'est-à-dire, en développant en série :

$$(2)\qquad F_n(\varepsilon, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{(n\varepsilon)^{2k+1}}{k!\,(2k+1)} \left[\left(1+\frac{\sigma}{\varepsilon}\right)^{2k+1} + \left(1-\frac{\sigma}{\varepsilon}\right)^{2k+1}\right].$$

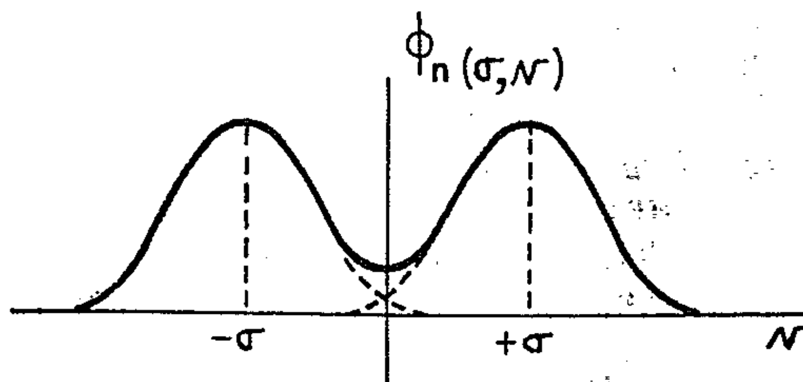


Fig. 2. — Fonctions utilisées au départ pour représenter le relais.

Or on montre que :

$$\left(1+\frac{\sigma}{\varepsilon}\right)^{2k+1} + \left(1-\frac{\sigma}{\varepsilon}\right)^{2k+1} = 2\sum_{r=0}^{k} \frac{(-k)_r\left(-\frac{1}{2}-k\right)_r}{r!\left(\frac{1}{2}\right)_r}\left(\frac{\sigma}{\varepsilon}\right)^{2r},$$

où $(\alpha)_k = \Gamma(\alpha+k)/\Gamma(\alpha)$, et ainsi (2) devient

$$F_n(\varepsilon,\sigma) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{k} (-1)^k \frac{(-k)_r \left(-\frac{1}{2}-k\right)_r (n\varepsilon)^{2k+1}}{k!\, r! \left(\frac{1}{2}\right)_r (2k+1)} \left(\frac{\sigma}{\varepsilon}\right)^{2r};$$

$$F_n(\varepsilon,\sigma) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} (-1)^{k+r} \frac{(-k-r)_r \left(-\frac{1}{2}-k-r\right)_r}{(k+r)!\, r! \left(\frac{1}{2}\right)_r (2k+2r+1)} (n\varepsilon)^{2k+2r+1} \left(\frac{\sigma}{\varepsilon}\right)^{2r}.$$

Finalement, nous obtenons

$$(3) \qquad F_n(\varepsilon,\sigma) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} (-1)^{r+k} \frac{\left(k+\frac{3}{2}\right)_r}{k!\, r! \left(\frac{1}{2}\right)_r (2k+2r+1)} (n\sigma)^{2r} (n\varepsilon)^{2k+1}$$

en utilisant les relations

$$(-k-r)_r = (-1)^r \frac{\Gamma(k+r+1)}{\Gamma(k+1)} \qquad \text{et} \qquad \left(-\frac{1}{2}-k-r\right)_r = (-1)^r \left(k+\frac{3}{2}\right)_r.$$

Dans le cas général, l'erreur $\varepsilon(t)$ du système asservi peut s'écrire sous la forme $\varepsilon(t) = X \sin t + Y \cos t$, où X et Y sont des fonctions du temps. Substituant dans (3) et ne conservant que les termes correspondant à l'oscillation forcée, on obtient

$$(4) \qquad F_n(\varepsilon_1,\sigma) = \frac{2n}{\sqrt{\pi}} (X \sin t + Y \cos t)$$
$$\times \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(-1)^{r+k} \left(k+\frac{3}{2}\right)_r (2k+1)!\, (n\sigma)^{2r}}{k!\, k!\, (k+1)!\, r! \left(\frac{1}{2}\right)_r (2k+2r+1)} \left[\frac{n^2 (X^2+Y^2)}{4}\right]^k.$$

Or on peut justifier l'inversion de l'ordre de sommation dans (4); de plus, grâce à la formule

$$(\alpha)_{2r} = 2^{2r} \left(\frac{\alpha}{2}\right)_r \left(\frac{\alpha+1}{2}\right)_r$$

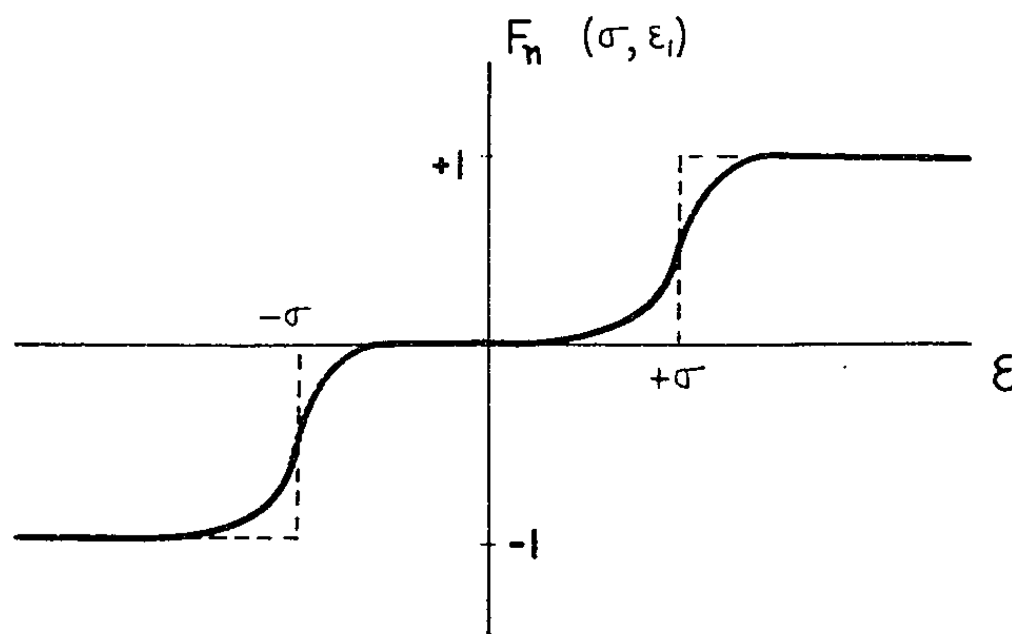


Fig. 3. — Fonction continue $F_n(\varepsilon_1, \sigma)$
qui se rapproche de plus en plus du relais avec seuil lorsque n tend vers l'infini.

on a, notant ${}_1F_1(x)$ la fonction hypergéométrique confluente ([2]) :

$$(5)\qquad F_n(\varepsilon_1, \sigma) = \frac{2n}{\sqrt{\pi}}(X \sin t + Y \cos t) \sum_{r=0}^{\infty} \frac{(-n^2\sigma^2)^r}{r!} {}_1F_1\left(\begin{matrix} r + 1/2 \\ 2 \end{matrix} \middle| -n^2(X^2+Y^2)\right).$$

Pour de grandes valeurs de n on peut écrire ([2]) :

$$(6)\qquad {}_1F_1\left(\begin{matrix} r + 1/2 \\ 2 \end{matrix} \middle| -n^2(X^2+Y^2)\right) = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{3}{2} - r\right)[n^2(X^2+Y^2)]^{\left(r+\frac{1}{2}\right)}} \times \left[1 + \frac{r^2 - \frac{1}{4}}{n^2(X^2+Y^2)} + \frac{\left(r^2 - \frac{1}{4}\right)\left(r + \frac{1}{2}\right)\left(r + \frac{3}{2}\right)}{2n^4(X^2+Y^2)} + \ldots\right].$$

Remplaçant (6) dans (5), nous obtenons :

$$(7)\qquad F_n(\varepsilon_1, \sigma) = \frac{4}{\pi} \frac{X \sin t + Y \cos t}{\sqrt{X^2+Y^2}} \left[{}_1F_0\left(\begin{matrix} -1/2 \\ - \end{matrix} \middle| \frac{\sigma^2}{X^2+Y^2}\right) - \frac{1}{4n^2(X^2+Y^2)} {}_1F_0\left(\begin{matrix} 3/2 \\ - \end{matrix} \middle| \frac{\sigma^2}{X^2+Y^2}\right) - \frac{3}{32n^4(X^2+Y^2)^2} {}_2F_1\left(\begin{matrix} 3/2,\ 5/2 \\ 1/2 \end{matrix} \middle| \frac{\sigma^2}{X^2+Y^2}\right) - \ldots \right].$$

Or, on a

$$(8)\qquad {}_1F_0\left(\begin{matrix} -1/2 \\ - \end{matrix} \middle| \frac{\sigma^2}{X^2+Y^2}\right) = \left(1 - \frac{\sigma^2}{X^2+Y^2}\right)^{\frac{1}{2}}, \qquad {}_1F_0\left(\begin{matrix} 3/2 \\ - \end{matrix} \middle| \frac{\sigma^2}{X^2+Y^2}\right) = \left(1 - \frac{\sigma^2}{X^2+Y^2}\right)^{-\frac{3}{2}}.$$

D'autre part, considérant la relation entre fonctions hypergéométriques contiguës ([1]) :

$$(1 - z)\, {}_2F_1\left(\begin{matrix} a,\ b \\ c \end{matrix} \middle| z\right) = {}_2F_1\left(\begin{matrix} a-1,\ b \\ c \end{matrix} \middle| z\right) - \left(1 - \frac{b}{c}\right) z\, {}_2F_1\left(\begin{matrix} a,\ b \\ c+1 \end{matrix} \middle| z\right)$$

et, remplaçant a, b, c et z par $3/2$, $5/2$, $1/2$ et $\sigma^2/(X^2+Y^2)$ respectivement, on trouve

$${}_2F_1\left(\begin{matrix} 3/2,\ 5/2 \\ 1/2 \end{matrix} \middle| \frac{\sigma^2}{X^2+Y^2}\right) = \left(1 + \frac{4\sigma^2}{X^2+Y^2}\right)\left(1 - \frac{\sigma^2}{X^2+Y^2}\right)^{-\frac{7}{2}}.$$

Finalement (7) devient

$$(9)\qquad \boxed{F_n(\varepsilon_1, \sigma) = \frac{4}{\pi} \frac{X \sin t + Y \cos t}{\sqrt{X^2+Y^2}} \left(1 - \frac{\sigma^2}{X^2+Y^2}\right)^{\frac{1}{2}} \times \left[1 - \frac{1}{4n^2(X^2+Y^2)}\left(1 - \frac{\sigma^2}{X^2+Y^2}\right)^{-2} - \frac{3}{32n^4(X^2+Y^2)}\left(1 + \frac{4\sigma^2}{X^2+Y^2}\right)\left(1 - \frac{\sigma^2}{X^2+Y^2}\right)^{-4} - \ldots\right].}$$

L'expression (9) représente les caractéristiques du relais par une courbe continue $F_n(\varepsilon_1, \sigma)$ qui approche de plus en plus l'élément par plus-ou-moins, pour l'oscillation forcée, à mesure que le paramètre n croît (*fig.* 3).

On notera que dans le cas particulier d'un relais sans zone morte ($\sigma = 0$) :

$$F_n(\varepsilon_1) = \frac{4}{\pi} \frac{X \sin t + Y \cos t}{\sqrt{X^2 + Y^2}} \left[1 - \frac{1}{4n^2(X^2+Y^2)} - \frac{3}{32n^4(X^2+Y^2)^2} - \dots \right];$$

pour n infini on retrouve la représentation du relais dans l'approximation du premier harmonique.

La relation (9) permet d'étudier analytiquement les systèmes par plus-ou-moins et prédire leur comportement à mesure que la discontinuité diminue. De plus, l'application de méthodes générales non linéaires aux asservissements à relais devient possible.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) E. D. RAINVILLE, *Special Functions*, Macmillan Co., 1960, p. 73.

(2) L. J. SLATER, *Confluent Hypergeometric Functions*, Cambridge University Press, 1960, p. 59.

(*Départements de Génie Électrique et de Mathématiques, Université Laval, Québec, Canada.*)

AUTOMATIQUE. — *Sur l'interprétation physique des solutions extrémales obtenues au moyen de la programmation dynamique.* Note (*) de M. **Igor Gumowski**, transmise par M. Léopold Escande.

On montre que l'équation fonctionnelle de Bellman peut admettre plus d'une solution satisfaisant aux conditions aux limites imposées et que la trajectoire extrémale définie implicitement par cette équation fonctionnelle peut devenir dépourvue de sens physique.

Considérons un processus physique macroscopique dont le critère de performance est décrit par la fonctionnelle réelle

$$\text{(1)} \qquad I(y) = \int_{x_0}^{x_1} F(x, y, \dot{y})\, dx, \qquad y(x_0) = y_0, \qquad y(x_1) = y_1.$$

Soit à déterminer la fonction $y(x)$, appartenant à une classe des fonctions admissibles pour ce processus physique, tel que $I(y)$ prenne la plus petite valeur possible. Nous évitons consciemment la locution « tel que $I(y)$ soit minimal », car la notion mathématique « minimum de $I(y)$ » est beaucoup plus restrictive que la notion physique correspondante. En effet, « minimum de $I(y)$ » n'est pas la traduction fidèle de « la plus petite valeur possible de I lorsqu'on considère toutes les formes possibles de y, compte tenu des incertitudes expérimentales inévitables ».

Insistons sur la condition indispensable et évidente que la fonctionnelle $I(y)$, ainsi que la solution cherchée $y(x)$, doivent avoir des propriétés compatibles avec le comportement envisagé du processus physique considéré. Rappelons que, suivant la philosophie utilisée pour la mise en équation du processus physique, la nature mathématique de $I(y)$ et de $y(x)$ peut être assez diverse. En effet, l'intégrale (1) peut être une intégrale au sens de Riemann dans l'intervalle $x_0 \leq x \leq x_1$, une intégrale curviligne dans le plan x, y passant par les points (x_0, y_0), (x_1, y_1), ou encore une intégrale plus générale. La solution cherchée $y(x)$ peut être une fonction au sens usuel ou encore une fonction généralisée. Dans le cas où la solution physiquement admissible $y(x)$ est une fonction au sens usuel, elle peut être, soit continue, soit discontinue.

Lorsque la solution physiquement admissible $y(x)$ est une fonction continue, l'interprétation de $y(x)$ et de $I(y)$ ne cause généralement aucune ambiguïté. Lorsque la solution physiquement admissible $y(x)$ est une fonction discontinue mais bornée, deux interprétations peuvent être utilisées :

A. La discontinuité de $y(x)$ représente une idéalisation mathématiquement commode de la variation très rapide de la variable physique continue correspondante.

B. La discontinuité de $y(x)$ représente un « arrêt » du processus physique d'un côté de la discontinuité, suivi rapidement ou lentement

d'une remise des conditions d'opération aux nouvelles valeurs admissibles, et d'un « départ » de l'autre côté de la discontinuité.

Rappelons que l'interprétation A a constitué l'idée clef dans les travaux célèbres de Mandelstam, Papalekhi, Andronov, etc. sur les multivibrateurs et d'autres systèmes à relaxation ([1]). Pour éviter des longues phrases descriptives, nous associerons le nom d'Andronov à l'interprétation A.

Montrons maintenant que la programmation dynamique ne permet pas un libre choix ni du sens dans lequel doit être prise la fonctionnelle $I(y)$ ni de la nature mathématique de la solution cherchée $y(x)$. Par conséquent, à moins que la philosophie de la mise en équation d'un processus physique soit soigneusement choisie à l'avance, le résultat obtenu au moyen de la programmation dynamique peut s'avérer sans valeur pour le problème physique. Illustrons ceci sur un exemple inspiré par les travaux classiques sur le calcul de variation.

Supposons en effet que, compte tenu d'une certaine philosophie de mise en équation, le critère de performance d'un processus physique soit donné par la fonctionnelle réelle

$$\text{(2)} \qquad I(y) = \int_a^1 x^2 \dot{y}^2(x)\,dx, \qquad y(+1) = +1, \qquad y(a) = b,$$

où l'intégrale doit être considérée au sens de Riemann. Le problème consiste à trouver la plus petite valeur que puisse prendre $I(y)$. Les solutions admissibles $y(x)$ sont des fonctions bornées continues ou discontinues définies dans $a \leq x \leq 1$. Supposons en plus que, si la solution extrémale $y(x)$ s'avère discontinue, elle doit pouvoir s'interpréter au sens d'Andronov.

Cherchons maintenant une solution de (2) au moyen de la programmation dynamique ([2]). Soit $S(x, y)$ la distance géodésique, définie par la forme de l'intégrale (2), entre le point $(+1, +1)$ et un point (x, y) situé sur l'extrémale allant de $(1, 1)$ à (a, b). On a évidemment ([2])

$$\text{(3)} \qquad S(1, 1) = 0$$

et

$$\text{(4)} \qquad S(a, b) = \min_y I(y).$$

Puisque, d'après le principe d'optimalité, un segment d'une courbe extrémale est aussi une courbe extrémale, on obtient

$$\text{(5)} \qquad S(x, y) = \min_{\dot{y}} \left[\int_x^{x+\Delta} x^2 \dot{y}^2\,dx + S(x+\Delta, y(x+\Delta)) \right] \qquad (\Delta > 0).$$

Si Δ est suffisamment petit, l'équation fonctionnelle (5) est utilisable directement pour les calculs numériques. En effectuant le passage à la limite $\Delta \to 0$ on déduit de (5) l'équation différentielle à dérivées partielles ([2])

$$\text{(6)} \qquad \min_{\dot{y}} \left(\frac{\partial S}{\partial x} + x^2 \dot{y}^2 + \dot{y} \frac{\partial S}{\partial y} \right) = 0.$$

Puisque (6) est équivalent aux deux équations ([2]),

$$(6a)\qquad x^2\dot{y}^2+\frac{\partial S}{\partial x}+\dot{y}\frac{\partial S}{\partial y}=0,\qquad 2x^2\dot{y}+\frac{\partial S}{\partial y}=0,$$

après l'élimination de $\dot{y}$, on obtient

$$(7)\qquad 4x^2\frac{\partial S}{\partial x}=\left(\frac{\partial S}{\partial y}\right)^2,$$

qui n'est autre chose que l'équation de Hamilton-Jacobi associée à (2). Il s'agit maintenant de trouver une solution de (7) qui satisfait la condition aux limites (3). Or, on peut vérifier facilement que (7), compte tenu de (3), admet au moins trois solutions distinctes :

$$(8)\qquad S(x, y)=\frac{x}{1-x}(y-1)^2,$$

$$(8a)\qquad S(x, y)=x(y-1)^2,$$

$$(8b)\qquad S(x, y)=xy^2-1.$$

Malheureusement, il n'est pas évident *a priori* laquelle de ces trois solutions doit être utilisée pour évaluer l'expression (4). D'autre part, pour résoudre entièrement le problème posé, il faut encore déterminer la forme de $y(x)$. Or, résolvant directement l'équation d'Euler $x^2\dot{y}=-C$, qui découle aussi de $(6a)$ ([2]), on trouve

$$(9)\qquad y(x)=\frac{C}{x}+C_1,$$

où C et C_1 sont deux constantes à déterminer au moyen des équations $y(a)=b$, $y(1)=1$.

Considérons maintenant trois cas particuliers :

$0<a<1$: La trajectoire extrémale (9) devient

$$(10)\qquad y(x)=-\frac{b-1}{a-1}\frac{a}{x}+\frac{b-1}{a-1}a+1.$$

C'est donc une fonction continue. Puisque, compte tenu de (10), l'intégrale (2) doit coïncider avec une solution de (7) et (3), on trouve *a posteriori* que $\min_y I(y)$ est donné par (8) et (4). On a donc $S(a, b)>0$. Notons cependant que $S(a, b)$ n'est pas la plus petite valeur que puisse prendre l'intégrale (2). Il est évident que pour $a<\alpha<1$ et

$$(11)\qquad y(x)=b\,u(x-a)-(b-1)\,u(x-\alpha),$$

où $u(x)$ est l'échelon-unité, on a $I(y)=0<S(a, b)$.

La solution discontinue (11) est admissible au sens de l'interprétation B, mais n'est pas admissible au sens d'Andronov. En effet, il n'existe pas de fonction continue $\varphi(x)$ tel que $0<I(\varphi)<S(a, b)$, car l'existence d'une telle fonction contredit le caractère minimal de (10). Les expressions (8) et (10), obtenues au moyen de la programmation dynamique, constituent donc la seule solution admissible du problème (2).

$a = 0$: La trajectoire extrémale (9) passant par les points $(+1, +1)$ et $(0, b)$ n'existe pas, car $y(x)$ devient infini pour $x = 0$. La solution (8) de (7), conserve cependant un sens et l'on trouve $S(0, b) = 0$. Ce résultat surprenant correspond à un passage à la limite convenable $a \to 0$ dans (10) et simultanément dans (2), compte tenu de (10). L'intégrale (2) cesse alors d'être une intégrale au sens de Riemann. La solution (8) devient une solution généralisée, ou au sens faible, et elle ne satisfait plus aux conditions imposées à (2).

La fonction discontinue (11) demeure une solution de (2). Au moins pour $0 < \alpha \leqslant 1$ (11) est même admissible au sens d'Andronov, car pour la fonction continue

$$y(x) = u(x) + [u(x) - u(x - \alpha)]\left(b + \frac{1-b}{\alpha}x\right),$$

on obtient $I(y) = 1/3\,(1 - b)^2\alpha$. La valeur de $I(y)$ peut donc être rendue aussi petite qu'on veut. Contrairement au cas $0 < a < 1$, ce n'est pas (9) mais (11) qui est l'extrémale admissible.

Remarquons que si l'on cherche numériquement une solution de (2) au moyen d'une équation fonctionnelle du type (5), et comme c'est la coutume en programmation dynamique on procède du point « final » $(1, 1)$ au point « initial » $(0, b)$, on ne suivra même pas une courbe $y(x)$ proche de l'extrémale admissible (11).

$a < 0$: Comme dans le cas $a = 0$, l'extrémale (9) n'est pas bornée. En plus (9) est discontinue au point $x = 0$. La solution (8) de (7) et (3) ne présente cependant aucun indice pouvant signaler une singularité dans le passage à travers $x = 0$. Pour $a < 0$, on déduit de (8) que $S(a, b) < 0$. Ceci est un résultat inadmissible, car l'intégrale de Riemann (2) est nécessairement positive ou nulle. Le résultat $S(a, b) < 0$ provient du fait que l'intégrale (2), compte tenu de la solution généralisée du type (9), est considérée implicitement comme la valeur principale au sens de Cauchy.

La solution (11) demeure une solution de (2), et au moins pour $0 \leqq \alpha \leqslant 1$ elle est admissible au sens d'Andronov. C'est donc encore l'extrémale cherchée.

Le calcul numérique au moyen de (5), même s'il aboutissait pratiquement, ne fournirait pas une courbe $y(x)$ voisine de l'extrémale admissible (11).

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) A. A. ANDRONOV, A. A. WITT et S. E. KHAIKIN, *Théorie des vibrations*, Goztekhizdat, Moscou, 1959.

(2) R. E. BELLMAN et S. E. DREYFUS, *Applied Dynamic Programming*, Princeton, 1962, chap. 5.

(*Laboratoire de Génie électrique,*
2, *rue Camichel, Toulouse, Haute-Garonne*
et *Université Laval, Québec, Canada.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Deuxième quantification des équations hydrodynamiques.* Note (*) de M. **Joseph Weier**, présentée par M. Henri Villat.

Récemment, Mme M. Ziegler [1] a traité en détail un cas spécial de première quantification des équations hydrodynamiques : Soit L l'opérateur linéaire de l'équation de Schrödinger pour une particule libre scalaire. Alors, correspondant à L, il existe des opérateurs M_1, M_2, M_3 qui jouissent de la propriété suivante : Quelle que soit la solution ψ de l'équation

$$L\psi = \frac{\partial\psi}{\partial t}, \tag{1}$$

les fonctions ρ, v_1, v_2, v_3 définies par $\rho = \psi\psi^*$, $v = \psi^* \operatorname{grad}\psi - \psi \operatorname{grad}\psi^*$ satisfont à l'équation de continuité

$$\sum \partial_\alpha(\rho v_\alpha) + \frac{\partial\rho}{\partial t} = 0 \tag{2}$$

et aux équations de Navier-Stokes :

$$\frac{dv_\alpha}{dt}\left(= \frac{\partial v_\alpha}{\partial t} + [(v \operatorname{grad}) v]_\alpha\right) = M_\alpha(v). \tag{3}$$

Et inversement : à toute solution ρ, v des équations (2) et (3) correspond une solution bien déterminée ψ de l'équation (1) de Schrödinger.

La Note de Mme Ziegler, réunissant et complétant des résultats connus depuis longtemps, n'est qu'un cas spécial d'une connexion générale entre hydrodynamique classique et théorie des champs quantifiés. Soit, par exemple, $H_0(x)$ une densité hamiltonienne, x parcourant l'espace réel de Lorentz. Soit $H(t) = \int H_0(x)\, dx^1\, dx^2\, dx^3$. Alors, correspondant à H, il existe des opérateurs de champ N_1, N_2, N_3 avec la propriété : quel que soit l'opérateur de champ Φ satisfaisant à

$$\partial_4\Phi = H\Phi - \Phi H, \tag{I}$$

les opérateurs de champ j_γ, définis par $j_\gamma = (\partial_\gamma\Phi^*)\,\Phi - \Phi^*\,(\partial_\gamma\Phi)$ satisfont aux équations

$$\sum \partial_\gamma j_\gamma = 0, \tag{II}$$

$$i\partial_4 j_\alpha + \sum (\partial_\beta j_\alpha) j_\beta = N_\alpha(j) \qquad (\alpha = 1, 2, 3). \tag{III}$$

Inversement : à toute solution (j_γ) du système (II), (III) correspond une solution Φ de (I) de manière que $j_\gamma = (\partial_\gamma\Phi^*)\,\Phi - \Phi^*\,(\partial_\gamma\Phi)$.

L'équation (III) n'est que l'équation non relativiste de Navier-Stokes pour un champ libre de bosons. En décrivant un champ de la deuxième

quantification par le modèle hydrodynamique, le problème est évidemment la détermination explicite des fonctions N_α. Mme Ziegler (*loc. cit.*, p. 346) les a calculées pour un champ électromagnétique (avec la restriction additive qu'il s'agit seulement d'une première quantification) :

$$(M_1, M_2, M_3) = -\rho \operatorname{grad} P + e\rho\left(E + \frac{1}{c}[v \times F]\right),$$

où E, F sont les opérateurs électromagnétiques usuels et P désigne une fonction scalaire.

La relation (II) est l'équation de continuité pour l'usuel « opérateur de courant-charge » [*voir* par exemple (²), p. 184]. A tout champ deux fois quantifié appartient une telle équation, comme on sait. Ce qu'on n'a pas étudié jusqu'à maintenant, c'est le problème de l'équivalence parfaite du modèle de Schrödinger ou Dirac avec le modèle hydrodynamique. Un cas encore plus spécial que celui traité chez Ziegler a été discuté déjà par M. le Professeur E. Madelung (³). Quant au modèle hydrodynamique de M. D. Bohm ou M. F. Halbwachs, il « *does not reach second quantization* » (⁴) parce que leur modèle fournit une théorie parfaitement nouvelle tandis que nos équations ne sont que des modifications formelles de l'ancienne théorie. Pour la théorie de la double solution de M. le Professeur L. de Broglie, on a besoin d'un modèle hydrodynamique, c'est vrai, mais pas nécessairement d'un modèle hydrodynamique spécial. On trouve aussi dans (⁵) de nouveaux développements du modèle usuel.

(*) Séance du 18 janvier 1965.
(¹) *Acta phys. Acad. Sc. Hungaricæ*, 16, 1964, p. 37-48 et 345-353.
(²) A. Visconti, *Théorie quantique des champs*, Paris, 1961.
(³) *Z. Physik*, 40, 1927, p. 322.
(⁴) *Math. Rev.*, 27, 1964, p. 237.
(⁵) M. G. Calkin, *Can. J. Phys.*, 41, 1963, p. 2241.

(*Marienstrasse*, 9 (16) *Fülda, Allemagne.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Fusion de deux corpuscules de spin* 1/2 *dans le cas des solutions singulières et théorème de guidage de M. Louis de Broglie dans le cas des particules de spin* 1. Note (*) de M. **Thiounn Mumm**, présentée par M. Louis de Broglie.

Soient deux corpuscules A_1 et A_2 de masses propres respectivement m_1 et m_2 et ayant pour équations E_1 et E_2 :

$$(1)\quad \begin{cases} k_l\varphi_{l1} = (\partial_1 + i\partial_2)\varphi_{l3} - (\partial_3 - \partial_4)\varphi_{l4}, \\ k_l\varphi_{l2} = -(\partial_3 + \partial_4)\varphi_{l3} - (\partial_1 - i\partial_2)\varphi_{l4}, \\ k_l\varphi_{l3} = (\partial_1 - i\partial_2)\varphi_{l1} - (\partial_3 - \partial_4)\varphi_{l2}, \\ k_l\varphi_{l4} = -(\partial_3 + \partial_4)\varphi_{l1} - (\partial_1 + i\partial_2)\varphi_{l2}, \\ l = 1, 2; \qquad k_l = \dfrac{2\pi}{h} m_l c; \qquad c = 1. \end{cases}$$

Nous savons, dans le cas des équations d'onde scalaire, qu'il n'est pas possible de faire la fusion de deux solutions singulières. Il est facile de constater qu'il en est de même dans le cas des équations E_l ci-dessus.

D'autre part, pour montrer la possibilité de faire la fusion d'une solution singulière de E_1 avec une solution régulière de E_2 par exemple, nous allons étudier le problème dans le cas des solutions particulières suivantes.

Prenons le cas où la trajectoire Γ commune des corpuscules A_1 et A_2 est l'axe Oz qu'ils parcourent avec la même vitesse constante v.

Nous prenons pour solution de E_2, une solution onde plane, alors

$$(2)\quad \begin{cases} \varphi_{24} = -i\sqrt{\dfrac{1-v}{1+v}}\,\varphi_{21} = -i\sqrt{\dfrac{1-v}{1+v}}\,c_1\mathcal{E}'', \\ \varphi_{23} = i\sqrt{\dfrac{1+v}{1-v}}\,\varphi_{22} = i\sqrt{\dfrac{1+v}{1-v}}\,c_2\mathcal{E}'', \end{cases}$$

avec

$$\mathcal{E}'' = e^{i\frac{k_2}{\sqrt{1-v^2}}(t-zv)}.$$

Solution singulière de E_1.

Soit

$$(3)\qquad u_\sigma = \frac{b_\sigma}{r'}\mathcal{E}', \qquad \text{avec } \mathcal{E}' = e^{i\frac{k_1}{\sqrt{1-v^2}}(t-zv)}, \qquad \sigma = 1, 2, 3, 4;$$

$$(4)\qquad r' = \sqrt{x^2 + y^2 + \frac{(z - vt)^2}{1 - v^2}}.$$

Soit alors u la matrice colonne ayant pour composantes u_σ, nous savons qu'une solution singulière de E_1 peut s'écrire : (γ^σ étant les matrices de Von Neumann),

$$(5)\qquad \varphi_1 = \gamma^\sigma \partial_\sigma u + k_1 u.$$

D'autre part, pour que cette solution (4) satisfasse au théorème de guidage de M. Louis de Broglie dans le cas des équations des particules de spin 1/2, et que nous puissions faire la fusion avec la solution onde plane (2), nous savons que nous devrons avoir

$$b_1 = -i\sqrt{\frac{1+v}{1-v}}\,b_4, \qquad b_2 = i\sqrt{\frac{1-v}{1+v}}\,b_3. \tag{6}$$

Appliquons la théorie de la fusion de M. Louis de Broglie formellement aux deux solutions ci-dessus, soit

$$\Phi_{\alpha\beta} = \varphi_{1\alpha}\varphi_{2\beta}, \qquad k_0 = k_1 + k_2. \tag{7}$$

Potentiel vecteur :

$$\left\{\begin{aligned}
A^1 &= \frac{ih}{16\pi\sqrt{m_0}}[\Phi_{14}+\Phi_{41}+\Phi_{23}+\Phi_{32}],\\
A^2 &= \frac{ih}{16\pi\sqrt{m_0}}[\Phi_{14}+\Phi_{41}-\Phi_{23}-\Phi_{32}],\\
A^3 &= \frac{ih}{16\pi\sqrt{m_0}}[\Phi_{13}+\Phi_{31}-\Phi_{24}-\Phi_{42}],\\
A^4 &= \frac{ih}{16\pi\sqrt{m_0}}[\Phi_{13}+\Phi_{31}+\Phi_{24}+\Phi_{42}],
\end{aligned}\right. \tag{8}$$

champ électromagnétique.

$$\left\{\begin{aligned}
H_x &= \frac{\sqrt{m_0}}{8}[\Phi_{11}-\Phi_{22}-\Phi_{33}+\Phi_{44}],\\
H_y &= -i\frac{\sqrt{m_0}}{8}[\Phi_{12}+\Phi_{21}-\Phi_{34}-\Phi_{43}],\\
H_z &= -\frac{\sqrt{m_0}}{8}[\Phi_{12}+\Phi_{21}-\Phi_{34}-\Phi_{43}];
\end{aligned}\right. \tag{9}$$

$$\left\{\begin{aligned}
E_x &= -i\frac{\sqrt{m_0}}{8}[\Phi_{11}-\Phi_{22}+\Phi_{33}-\Phi_{44}],\\
E_y &= -\frac{\sqrt{m_0}}{8}[\Phi_{11}+\Phi_{22}-\Phi_{33}-\Phi_{44}],\\
E_z &= i\frac{\sqrt{m_0}}{8}[\Phi_{12}+\Phi_{21}+\Phi_{34}+\Phi_{43}].
\end{aligned}\right. \tag{10}$$

En remplaçant dans (8) les $\Phi_{\alpha\beta}$ par leurs valeurs

$$\left\{\begin{aligned}
A^1 &= \frac{h}{8\pi\sqrt{m_0(1-v^2)}}[(\lambda_4 - v\lambda_3) + iy(\lambda_3 - v\lambda_4) - iz'\lambda_2(1-v^2)]Y\mathcal{E},\\
A^2 &= \frac{h}{8\pi\sqrt{m_0(1-v^2)}}[-ix(\lambda_3 - v\lambda_4) + y(\lambda_4 - v\lambda_3) + iz'(1-v^2)\lambda_1]Y\mathcal{E},\\
A^3 &= \frac{h}{8\pi\sqrt{m_0(1-v^2)}}[ix\lambda_2 - iy\lambda_1 + z'(\lambda_4 - v\lambda_3)]Y\mathcal{E},\\
A^4 &= \frac{vh}{8\pi\sqrt{m_0(1-v^2)}}[ix\lambda_2 - iy\lambda_1 + z'(\lambda_4 - v\lambda_3)]Y\mathcal{E} = vA^3,
\end{aligned}\right. \tag{11}$$

avec

$$\mathcal{E}=\mathcal{E}'\mathcal{E}''=e^{\frac{k_0}{\sqrt{1-v^2}}(t-zv)},\qquad Y=-\frac{1}{r'^3},\qquad z'=\frac{z-vt}{1-v^2};$$

(12)
$$\begin{cases}\lambda^1=-i(c_1b_4-c_2b_3); & \lambda^2=(c_1b_4+c_2b_3),\\ \lambda^3=c_1b_3-c_2b_4; & \lambda^4=c_1b_3+c_2b_4.\end{cases}$$

Si à partir de (11) nous voulons vérifier :

(13)
$$j^\nu=\frac{2\pi i}{h}[A^{*\mu}F_{\mu\nu}-A^\mu F^*_{\mu\nu}]=\rho v_\nu,$$

où $F_{\mu\nu}$ est le tenseur électromagnétique calculé à partir de (11); nous devons avoir

(14)
$$\lambda^1=0;\qquad \lambda^2=0,\qquad \lambda^3=\rho' v,\qquad \lambda^4=\rho'.$$

Ces relations (14) sont impossibles en général car :

$$(\lambda^1)^2+(\lambda^2)^2+(\lambda^3)^2-(\lambda^4)^2=0.$$

Il faut donc que la particule se déplace à la vitesse de la lumière, ce que nous ne voulons pas.

Nous aboutissons à la même conclusion, si nous nous contentons seulement d'appliquer rigoureusement la théorie de la fusion.

En effet les A_σ et $F_{\mu\nu}$ sont des expressions linéaires des $\Phi_{\alpha\beta}$ d'après les formules (8), (9), (10). Comme les $\Phi_{\alpha\beta}$ sont manifestement du second ordre en $1/r'$, les A_σ et $F_{\mu\nu}$ sont aussi du second ordre en $1/r'$. D'autre part,

(15)
$$F_{\mu\nu}=\partial_\mu A_\nu-\partial_\nu A_\mu.$$

Pour que les deux membres de (15) soient du second ordre en $1/r'$ quand on remplace les A_σ par leurs valeurs tirées de (11) il faut que nous ayons (14).

Mais ceci ne résoud pas le problème du guidage pour des vitesses inférieures à c. Comme les équations E_i sont linéaires, pour symétriser les rôles joués par les équations E_1 et E_2, nous allons additionner les résultats de la fusion d'une solution singulière de E_1 avec une solution régulière de E_2, avec les résultats de la fusion d'une solution régulière de E_1 avec une solution singulière de E_2 et nous trouvons successivement :

(16)
$$\begin{cases}\varphi'_{14}=-i\sqrt{\dfrac{1-v}{1+v}}\varphi'_{11}=-i\sqrt{\dfrac{1-v}{1+v}}b'_1\mathcal{E}',\\ \varphi'_{13}=i\sqrt{\dfrac{1+v}{1-v}}\varphi'_{12}=i\sqrt{\dfrac{1+v}{1-v}}b'_2\mathcal{E}'\end{cases}$$

et

(17)
$$\begin{cases}\varphi'_{21}=[\;(x+iy)c'_3-(1-v)z'c'_4]Y\mathcal{E}'',\\ \varphi'_{22}=[-(x-iy)c'_4-(1-v)z'c'_3]Y\mathcal{E}'',\\ \varphi'_{23}=i\sqrt{\dfrac{1+v}{1-v}}\varphi'_{22},\\ \varphi'_{24}=-i\sqrt{\dfrac{1-v}{1+v}}\varphi'_{21}.\end{cases}$$

Et nous obtenons pour A^σ les mêmes expressions que (11), mais à la place des λ^σ nous avons les λ'^σ suivants

$$(18)\quad \begin{cases} \lambda'^1 = -i[c_1 b_4 - c_2 b_3 + b'_1 c'_4 - b'_2 c'_3], \\ \lambda'^2 = c_1 b_4 + c_2 b_3 + b'_1 c'_4 + b'_2 c'_3, \\ \lambda'^3 = c_1 b_3 - c_2 b_4 + b'_1 c'_3 - b'_2 c'_4, \\ \lambda'^4 = c_1 b_3 + c_2 b_4 + b'_1 c'_3 + b'_2 c'_4, \end{cases}$$

et (14) devient

$$(19)\quad \lambda'^\sigma = \rho' v^\sigma, \qquad \text{ici } v^1 = 0, \quad v^2 = 0, \quad v^3 = v, \quad v^4 = 1.$$

d'où

$$(20)\quad b'_1 b_3 (1 - v) + b'_2 b_4 (1 + v) = 0,$$

et une relation analogue entre les c_1, c_2, c'_3 et c'_4.

Alors

$$(21)\quad \begin{cases} A^1 = \dfrac{h\rho'\sqrt{1-v^2}}{8\pi\sqrt{m_0}} x Y \mathcal{E}, & A^2 = \dfrac{h\rho'\sqrt{1-v^2}}{8\pi\sqrt{m_0}} y Y \mathcal{E}, \\ A^3 = \dfrac{h\rho'\sqrt{1-v^2}}{8\pi\sqrt{m_0}} z' Y \mathcal{E}, & A^4 = \dfrac{h\rho'\sqrt{1-v^2}}{8\pi\sqrt{m_0}} v z' Y \mathcal{E}, \end{cases}$$

Il est facile de constater que, dans ces conditions, les composantes du tenseur électromagnétique calculées soit à partir de (21) grâce à (15), soit à partir des $\Phi_{\alpha\beta}$ grâce à (9) et (10) sont rigoureusement identiques, à savoir :

$$H_x = \frac{iv\rho'\sqrt{m_0}}{4} y Y \mathcal{E}, \qquad E_x = \frac{-i\rho'\sqrt{m_0}}{4} x Y \mathcal{E},$$

$$H_y = \frac{-iv\rho'\sqrt{m_0}}{4} x' Y \mathcal{E}, \qquad E_y = \frac{-i\rho'\sqrt{m_0}}{4} y Y \mathcal{E},$$

$$H_z = 0, \qquad E_z = \frac{-i\rho'\sqrt{m_0}}{4} (1 - v^2) z' Y \mathcal{E}.$$

Calculons maintenant le vecteur courant (13) et nous trouvons

$$j_1 = 0, \qquad j_3 = \frac{\rho^{*\prime}\rho'\sqrt{1-v^2}}{8r'^4} v,$$

$$j_2 = 0, \qquad j_4 = -\frac{\rho^{*\prime}\rho'\sqrt{1-v^2}}{8r'^4}.$$

Ainsi nous constatons que le théorème de guidage de M. Louis de Broglie est automatiquement vérifié.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(28, *rue de Penthièvre, Sceaux, Seine.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur un modèle corpuscule de spin $\hbar/2$-champ de spin $\hbar/2$ décrit par un système d'équations d'ondes non linéaires et la théorie quantique des champs associée.* Note de M. **Gérard Petiau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude d'un système d'équations d'ondes non linéaires décrivant un corpuscule de spin $h/2$ accompagné d'un système de champs de même variance. Introduction d'une théorie quantique des champs associée à ce modèle.

Dans une Note précédente [1], j'ai montré comment on pouvait associer une théorie quantique des champs à un modèle corpuscule scalaire-champ scalaire décrit par un système d'équations d'ondes non linéaires de structure simple. Je me propose ici de montrer comment on peut associer une théorie quantique des champs à un modèle plus complexe susceptible d'être interprété comme décrivant une particule de spin $\hbar/2$ accompagnée d'un système de champs également de spin $\hbar/2$.

Dans ce modèle que j'ai déjà étudié sommairement [2] la fonction d'onde globale constituée par l'association de deux spineurs de Dirac $\psi_i^{(1)}(x^\mu)$, $\psi_i^{(2)}(x^\mu)$ ($i = 1, 2, 3, 4$) (ou par quatre spineurs de Van der Waerden à deux composantes) est déterminée à partir du système non linéaire

$$(1)\qquad \left\{\begin{array}{l} [p_0 - (\mathbf{p}\boldsymbol{\alpha})]\psi_{(1)} + (m_1/2)[\psi^*_{(2)}\alpha_5\psi_{(2)}]\alpha_4\psi_{(1)} = 0, \\ [p_0 - (\mathbf{p}\boldsymbol{\alpha})]\psi_{(2)} + (m_2/2)[\psi^*_{(1)}\alpha_5\psi_{(1)}]\alpha_4\psi_{(2)} = 0 \end{array}\right.$$

(m_1, m_2, constantes positives).

Ces équations invariantes dans les transformations de référentiel décrites par les transformations de Lorentz orthochrones entraînent la conservation de *trois* courants vectoriels : on a

$$\partial_\mu[\psi^+_{(1)}\gamma^\mu\psi_{(1)}] = 0, \qquad \partial_\mu[\psi^+_{(2)}\gamma^\mu\psi_{(2)}] = 0,$$
$$\partial_\mu[\psi^+_{(1)}(i\gamma^5\gamma^\mu)\psi_{(1)} - \psi^+_{(2)}(i\gamma^5\gamma^\mu)\psi_{(2)}] = 0.$$

Avec la représentation $\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\sigma}\otimes\sigma_3$, $\sigma_4 = \sigma_0\otimes\sigma_2$, $\alpha_5 = \sigma_0\otimes\sigma_1$ et en posant

$$\psi^{(1)} = (\varphi_{1,l}\,\varphi_{2,l}), \qquad \psi^{(2)} = (\varphi_{3,l},\,\varphi_{4,l}) \qquad (l = 1, 2),$$

le système (1) s'écrit encore

$$(p_0 - \mathbf{p}\boldsymbol{\sigma})\,\varphi_1 - i(m_1/2)\,(\varphi_3^*\varphi_4 + \varphi_4^*\varphi_3)\,\varphi_2 = 0,$$
$$(p_0 + \mathbf{p}\boldsymbol{\sigma})\,\varphi_2 + i(m_1/2)\,(\varphi_3^*\varphi_4 + \varphi_4^*\varphi_3)\,\varphi_1 = 0,$$
$$(p_0 - \mathbf{p}\boldsymbol{\sigma})\,\varphi_3 - i(m_2/2)\,(\varphi_1^*\varphi_2 + \varphi_2^*\varphi_1)\,\varphi_4 = 0,$$
$$(p_0 + \mathbf{p}\boldsymbol{\sigma})\,\varphi_4 + i(m_2/2)\,(\varphi_1^*\varphi_2 + \varphi_2^*\varphi_1)\,\varphi_3 = 0.$$

Nous appellerons ondes planes les solutions de ce système fonction de la seule variable $u = n_\mu x^\mu = n_0 ct - \mathbf{nx}$, avec $n_\mu n^\mu = 1$ et nous les écrirons

$$\varphi_p(u) = a_p Y_p(u) \qquad (p = 1, 2, 3, 4).$$

Les amplitudes a_p seront alors déterminées par

$$a_1^*(n_0 - \mathbf{n\sigma})\, a_1 = \varepsilon_1, \qquad a_3^*(n_0 - \mathbf{n\sigma})\, a_3 = \varepsilon_3,$$
$$a_2 = \varepsilon_1 (n_0 - \mathbf{n\sigma})\, a_1, \qquad a_4 = \varepsilon_3 (n_0 - \mathbf{n\sigma})\, a_3.$$

Avec les choix (non restrictifs), $\varepsilon_1 = \varepsilon_3 = 1$ et $n_0 = \operatorname{ch}\gamma$, $\mathbf{n} = n_z = \operatorname{sh}\gamma$, on obtient

$$a_{1,1} = e^{\frac{\gamma}{2}} C_1, \qquad a_{1,2} = e^{-\frac{\gamma}{2}} C_2, \qquad a_{2,1} = e^{-\frac{\gamma}{2}} C_1, \qquad a_{2,2} = e^{\frac{\gamma}{2}} C_2,$$
$$a_{3,1} = e^{\frac{\gamma}{2}} C_3, \qquad a_{3,2} = e^{-\frac{\gamma}{2}} C_4, \qquad a_{4,1} = e^{-\frac{\gamma}{2}} C_3, \qquad a_{4,2} = e^{\frac{\gamma}{2}} C_4,$$

avec $|C_1|^2 + |C_2|^2 = 1$, $|C_3|^2 + |C_4|^2 = 1$.

Les fonctions $Y_p(u)$ sont déterminées par le système

$$(2)\qquad Y'_1 = \mu_1 Y_2 Y_3 Y_4, \qquad Y'_2 = -\mu_1 Y_1 Y_3 Y_4, \qquad Y'_3 = \mu_2 Y_1 Y_2 Y_4, \qquad Y'_4 = -\mu_2 Y_1 Y_2 Y_3.$$

Pour $\mu_2 = 0$, $Y_3 = Y_3^0$, $Y_4 = Y_4^0$ et le système (1) redonne l'équation de Dirac avec la masse $m_0 = m_1 Y_3^0 Y_4^0$.

Le système (2) admet les trois intégrales premières

$$(3)\qquad \begin{cases} Y_1^2 + Y_2^2 = \lambda_2^2, \qquad \mu_2 Y_1^2 + \mu_1 Y_4^2 = \mu_1 \lambda_4^2; \\ \mu_1 Y_3^2 - \mu_2 Y_1^2 = \lambda_3^2 \mu_1. \end{cases}$$

Nous supposerons $\mu_2 \lambda_2^2 < \mu_1 \lambda_4^2$ et $\lambda_3^2 > 0$.

La fonction $Y_1(u)$ est alors déterminée par inversion de l'intégrale hyperelliptique

$$u = \int_{Y_0}^{Y_1} [(\lambda_2^2 - Y^2)(\lambda_3^2 \mu_1 + \mu_2 Y^2)(\lambda_4^2 \mu_1 - \mu_2 Y^2)]^{-\frac{1}{2}}\, dY.$$

Le système (2) avec les intégrales premières (3) se met sous forme hamiltonienne en posant

$$X = Y_1, \qquad P_1 = l_1 Y_2 Y_3 Y_4, \qquad \nu = \mu_2/\mu_1.$$

On a alors

$$H = (\mu_1/2 l_1) P_1^2 + (l_1 \mu_1/2) \big[[\lambda_3^2 \lambda_4^2 + \nu \lambda_2^2 (\lambda_3^2 - \lambda_4^2)] X^2 + [\nu (\lambda_4^2 - \lambda_3^2) + \nu^2 \lambda_2^2] X^4 - \nu^2 X^6 \big]$$

ou encore

$$(4)\qquad H = (\mu_1/2 l_1) [P_1^2 + l_1^2 (\alpha_1 X^2 + \alpha_2 X^4 - \nu^2 X^6)].$$

Les équations (2), (3) sont alors obtenues par les équations d'Hamilton en attribuant à l'intégrale première $E = H$ la valeur $(\mu_1 l_1/2) \lambda_2^2 \lambda_3^2 \lambda_4^2$.

Nous associerons au système (1) une théorie quantique des champs en considérant les fonctions $Y_p(u)$ comme des variables dynamiques et en faisant correspondre à la fonction d'Hamilton (4) un opérateur d'un espace fonctionnel convenable déterminé à partir des solutions de l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial u} \Phi(X, u) = (\mathcal{H})_{op} \Phi(X, u) = \left(\frac{\mu}{2 l_1}\right) [(P_1)_{op}^2 + l_1^2 (\alpha_1 X^2 + \alpha_2 X^4 - \nu^2 X^6)] \Phi(X, u).$$

Pour $\nu = 0$ (ou $\mu_2 = 0$) cette équation nous redonne l'équation de l'oscillateur harmonique de la théorie quantique des champs usuelle.

Pour les états stationnaires en u, nous pouvons poser

$$\Phi(X, u) = \Phi(X)\, e^{-\frac{i}{\hbar}\varepsilon u}, \qquad \text{avec} \quad \varepsilon = (\mu_1 l_1/2)\, \lambda_2^2 \lambda_3^2 \lambda_4^2.$$

Avec le choix $l_1 = \hbar$ et la représentation $(P_1)_{op} = -i\hbar(\partial/\partial X)$ les fonctions $\Phi(X)$ sont déterminées à partir de l'équation différentielle

$$\left[\frac{d^2}{dX^2} + \lambda_2^2 \lambda_3^2 \lambda_4^2 - \alpha_1 X^2 - \alpha_2 X^4 + \nu^2 X^6\right] \Phi(X) = 0. \tag{6}$$

Pour α_1, α_2, ν fixés, cette équation conduit à la quantification de $\lambda_2^2 \lambda_3^2 \lambda_4^2$, les fonctions $\Phi(X)$ étant assujetties à être de carré sommable sur $(-\infty, +\infty)$ et nulles pour $X \to \pm\infty$, cette quantification est alors parallèle à celle de la théorie usuelle.

Toutefois un autre procédé me semble préférable ici. En effet, si nous écrivons l'équation (6) sous la forme

$$\left[\frac{d^2}{dX^2} + (\lambda_2^2 - X^2)(\lambda_3^2 + \nu X^2)(\lambda_4^2 - \nu X^2)\right] \Phi(X) = 0,$$

nous pouvons la considérer comme équation de Sturm-Liouville par rapport aux paramètres λ_2^2, λ_3^2 ou λ_4^2 en l'écrivant successivement sous les trois formes ($p = 2, 3, 4$)

$$\left[\frac{d^2}{dX^2} - X^2 \rho_p(X) + \lambda_p^2 \rho_p(X)\right] \Phi(X; \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4) = 0, \tag{7}$$

avec les fonctions de poids

$$\rho_2 = (\lambda_3^2 + \nu X^2)(\lambda_4^2 - \nu X^2), \qquad \rho_3 = (\lambda_2^2 - X^2)(\lambda_4^2 - \nu X^2),$$
$$\rho_4 = (\lambda_2^2 - X^2)(\lambda_3^2 + \nu X^2).$$

La résolution du problème de Sturm-Liouville avec les conditions

$$\Phi(\pm L; \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4) = 0. \qquad L = \lambda_4/\sqrt{\nu} \quad \text{pour } p = 2, \qquad L = \lambda_2 \quad \text{pour } p = 3 \text{ et } p = 4$$

nous conduit à la quantification simultanée de λ_2, λ_3, λ_4 en définissant des valeurs propres $\lambda_2(n_2)$, $\lambda_3(n_3)$, $\lambda_4(n_4)$ repérées par les nombres n_2, n_3, n_4 de nœuds successifs. De plus, la condition $\lambda_2^2 < \lambda_4^2/\nu$ limite, λ_4 étant déterminé, le nombre des valeurs possibles de λ_2. On obtient alors associé à ces valeurs propres un système de fonctions $\Phi(X; \lambda_2(n_2), \lambda_3(n_3), \lambda_4(n_4))$, orthonormales par rapport aux fonctions de poids $\rho_2(X)$, $\rho_3(X)$, $\rho_4(X)$ pour lesquelles on a

$$\int_{-\lambda_2(n_2)}^{\lambda_2(n_2)} \Phi(X; \lambda_2(n_2), \lambda_3(n_3), \lambda_4(n'_4))\, \Phi(X; \lambda_2(n_2), \lambda_3(n_3), \lambda_4(n''_4))\, \rho_4(X)\, dX = \delta_{n'_4, n''_4};$$

$$\int_{-\lambda_2(n_2)}^{\lambda_2(n_2)} \Phi(X; \lambda_2(n_2), \lambda_3(n'_3), \lambda_4(n_4))\, \Phi(X; \lambda_2(n_2), \lambda_3(n''_3), \lambda_4(n_4))\, \rho_3(X)\, dX = \delta_{n'_3, n''_3};$$

$$\int_{-\lambda_4(n_4)/\sqrt{\nu}}^{\lambda_4(n_4)/\sqrt{\nu}} \Phi(X; \lambda_2(n'_2), \lambda_3(n_3), \lambda_4(n_4))\, \Phi(X; \lambda_2(n''_2), \lambda_3(n_3), \lambda_4(n_4))\, \rho_2(X)\, dX = \delta_{n'_2, n''_2}.$$

Pour compléter la théorie quantique des champs que nous associons aux équations (1) nous devons en outre généraliser les relations de commutation usuelles entre amplitudes de façon à obtenir la statistique de Fermi-Dirac. Cette généralisation ne s'effectue pas à partir de la commutation entre $(X)_{op}$ et $(P)_{op}$, mais à partir des relations liant les opérateurs $(X)_{op} = (Y_1)_{op}$, $(Y_2)_{op}$, $(Y_3)_{op}$, $(Y_4)_{op}$ correspondant aux fonctions Y_1, Y_2, Y_3, Y_4.

(1) *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4525.
(2) *Cahiers de Physique*, 16, 1962, p. 491-516.

(*Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

THERMOMÉTRIE. — *Étude théorique de la température de couleur et de la température vraie d'un corps rayonnant dans le visible.* Note (*) de M. **Lucien Reingold**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude théorique permet de définir des échelles de températures repères en généralisant le cas particulier connu du calcul de la température de couleur par la « méthode du rapport rouge-bleu ».

Au moyen d'une double évaluation de chaque température repère calculée, la méthode a permis d'obtenir :

1° des précisions nouvelles en ce qui concerne le calcul de la température de couleur;

2° des relations nouvelles entre les températures de brillance mesurées et les pouvoirs émissifs relatifs et, notamment, la relation générale liant la variation relative du rapport des logarithmes des pouvoirs émissifs relatifs à la variation relative de la différence des inverses des températures de brillance, résultat exploité actuellement au cours de travaux expérimentaux.

Un corps (G), de loi de rayonnement quelconque, rayonne dans le visible, à une température vraie T_v °K. On étudie son rayonnement sur les longueurs d'onde λ_1 (dans le bleu) et λ_2 (dans le rouge). On pose $\lambda_2/\lambda_1 = \lambda$ $(\lambda > 1)$.

Ses températures de brillance correspondantes sont S_1 °K et S_2 °K.

1° Luminances du corps (G) : b_1 et b_2 telles que $b = C_1 \lambda^{-5} e^{-(C_2/\lambda S)}$.

2° Luminances du corps noir : m_1^0 et m_2^0 telles que $m^0 = C_1 \lambda^{-5} e^{-(C_2/\lambda T)}$.

3° Pouvoirs émissifs relatifs du corps (G) ε_1 et ε_2 tels que $\varepsilon = b/m^0$, avec $T = T_v$.

4° On pose

$$\frac{1}{S_1} = s_1, \qquad \frac{1}{S_2} = s_2, \qquad \frac{1}{T} = t, \qquad s_2 - s_1 = s.$$

5° On note

$$\gamma_1 = \frac{2\lambda_1}{C_2}, \qquad \gamma_2 = \frac{2\lambda_2}{C_2}, \qquad \text{donc} \quad \frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \lambda.$$

I. *Principe de l'étude théorique.* — On sait que la température de couleur est calculée en égalant les rapports :

$$\frac{b_1}{m_1^0} = \frac{b_2}{m_2^0}.$$

m_1^0 et m_2^0 étant les luminances du corps noir à la température admise, par définition, comme température de couleur.

Dans le présent travail, on étudie, en généralisant :

$$(1) \qquad \left(\frac{b_1}{m_1^0}\right)^{\frac{1}{n_1}} = \left(\frac{b_2}{m_2^0}\right)^{\frac{1}{n_2}} = a,$$

a est un nombre positif; n_1 et n_2 sont des nombres positifs ou négatifs non nuls, de plus $|n_2| \geq |n_1|$ et l'on pose $n = n_2/n_1$, donc $n \geq 1$.

II. *Définition des échelles de températures repères.*

1. Pour tout corps (G), de loi de rayonnement quelconque, dont les températures de brillance sont S_1 et S_2, sur les longueurs d'onde λ_1 et λ_2, les égalités (1) permettent de calculer l'inverse t^* de la température repère T^* pour des valeurs particulières des paramètres a, n_1 et n_2 en prenant les valeurs des luminances m^0 du corps noir pour T^*.

On distingue deux échelles de températures repères :

a. celle des températures repères de couleur : $n_1 = n_2$, d'où $n = 1$;

b. celle des températures repères énergétiques : $n_1 \neq n_2$, $n > 1$.

2. Les égalités (1) permettent de calculer l'inverse t^* d'une température repère T^* de deux façons différentes :

1° En tenant compte de l'égalité des deux rapports : on trouve, tous calculs faits, une première valeur $(t^*)_1$ de t^* :

$$(t^*)_1 = \frac{\lambda n s_1 - s_2}{\lambda n - 1}. \tag{2}$$

Cette relation montre qu'une température repère est telle que son inverse est moyenne proportionnelle des inverses des températures de brillance, affectés du coefficient λn sur la longueur d'onde λ_1 et du coefficient -1 sur la longueur d'onde λ_2; λ et n ont été définis précédemment.

2° L'expression (2) de t^* ci-dessus a permis de donner la définition générale correspondant aux expressions classiquement établies, notamment pour la température de couleur. Les égalités (1) permettent un autre mode de calcul donnant une autre expression de t^*, en faisant le produit des deux rapports et en égalant ce produit à a^2. On trouve, tous calculs faits, une deuxième expression $(t^*)_2$ de t^* :

$$(t^*)_2 = \frac{\lambda n s_1 + s_2 + \gamma_2 n_2 \operatorname{Ln} a}{\lambda n + 1}. \tag{3}$$

3° Comme on doit avoir $(t^*)_1 = (t^*)_2$, il en résulte que :

$$(\gamma_1 n_1 - \gamma_2 n_2) \operatorname{Ln} a = 2s. \tag{4}$$

La relation (4) lie les nombres n_1, n_2 et a (caractérisant la température repère considérée) aux conditions d'émissivité $(s_2 - s_1)$ du corps étudié.

4° Il est clair que pour l'échelle des températures repères de couleur, d'après (4) :

$$n_2 \operatorname{Ln} a = \frac{2s}{\gamma_1 - \gamma_2}. \tag{5}$$

Pour l'échelle des températures repères énergétiques, la relation (4) permet d'établir une relation entre les pouvoirs émissifs et les températures de brillance.

III. *La température de couleur* T_c.

1° En faisant $n_2 = n_1$ et $n = 1$ dans l'expression (2) de $(t^*)_1$, on a

$$(t_c)_1 = \frac{\lambda s_1 - s_2}{\lambda - 1}. \tag{6}$$

C'est l'inverse de la température de couleur classiquement définie et utilisée par tous les auteurs.

En utilisant la relation (3) donnant $(t^*)_2$, on obtient

$$(t_c)_2 = \frac{\lambda s_1 + s_2 + \gamma_2 n_2 \operatorname{Ln} a}{\lambda + 1}. \tag{7}$$

De (6) et (7) on calcule

$$n_2 \operatorname{Ln} a = -\frac{2s}{\gamma_2 - \gamma_1} \tag{8}$$

qui définit les conditions d'une échelle des températures repères de couleur.

2° On peut, à partir de ce qui précède, définir une température de couleur T_c^* plus artificielle que T_c mais plus utilisable pour l'exploitation des mesures de températures de brillance : On pose $n_2 \operatorname{Ln} a = -1$. L'expression (7) donne

$$t_c^* = \frac{\lambda s_1 + s_2 - \gamma_2}{\lambda + 1}. \tag{9}$$

C'est la valeur que prendrait t_c, classiquement défini, dans le cas expérimental particulier où l'on aurait $2s = \gamma_2 - \gamma_1$.

La relation (9) est moins sensible aux erreurs de λ que la relation (6). Elle donne de plus, en général, $T_c^* < T_c$.

IV. *La température vraie* T_v.

1° A partir de la relation (2) on a une première expression $(t_v)_1$ de l'inverse de la température vraie T_v en y faisant :

$$n = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\operatorname{Ln} \varepsilon_2}{\operatorname{Ln} \varepsilon_1}, \tag{10}$$

on a

$$(t_v)_1 = \frac{\lambda n s_1 - s_2}{\lambda n - 1}. \tag{11}$$

2° On remarque que, dans le cas de la température vraie :

$$\frac{1}{n_1} \operatorname{Ln} \varepsilon_1 = \frac{1}{n_2} \operatorname{Ln} \varepsilon_2 = \operatorname{Ln} a$$

ainsi, $\operatorname{Ln} a = 1$, donc $a = e$.

A partir de $a = e$, en utilisant l'expression (3) donnant l'inverse de la température repère $(t^*)_2$, on trouve une nouvelle expression $(t_v)_2$ de l'inverse de la température vraie T_v :

$$(t_v)_2 = \frac{\lambda n s_1 + s_2 + \gamma_2 n_2}{\lambda n + 1}. \tag{12}$$

Puisque $(t_v)_1 = (t_v)_2$ on trouve, en égalant les relations (11) et (12) :

$$\gamma_2 n_2 - \gamma_1 n_1 = -2s. \tag{13}$$

V. *Relation liant la variation de n à la variation de* $(s_2 - s_1)$.

1° En différenciant (13), on a

$$\gamma_2\, dn_2 - \gamma_1\, dn_1 = -2\, ds. \tag{14}$$

2° On calcule les valeurs de dn_1/n_1 et de dn_2/n_2 en fonction de λ et de s, en utilisant les résultats de (14).

3° Puisque $n = n_2/n_1$, on a

$$\frac{dn}{n} = \frac{dn_2}{n_2} - \frac{dn_1}{n_1}.$$

On remplace chaque terme du deuxième membre de cette dernière égalité par sa valeur calculée en 2°.

On trouve finalement :

$$\frac{dn}{n} = (\lambda n - 1)\left(\frac{ds}{s} - \frac{dn_2}{n_2}\right). \tag{15}$$

La relation (15) lie la variation relative du rapport des logarithmes des pouvoirs émissifs relatifs à la variation relative de la différence des inverses des températures de brillance.

Ces résultats théoriques sont à l'origine de recherches expérimentales actuellement en cours, dont les résultats seront publiés dès terminaison.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

*(Laboratoire d'Énergétique
de l'École Centrale des Arts et Manufactures,
5, rue de Citeaux, Paris, 12e.)*

DIFFRACTION DES ÉLECTRONS. — *Diffraction des électrons d'énergie moyenne par les cristaux dans les conditions de Bragg.* Note (*) de MM. **Charles Burggraf** et **Stanislas Goldsztaub**, présentée par M. Jean Laval.

Des cristaux ioniques (NaCl, MgO, ...) donnent lieu aux réflexions sélectives de Bragg des électrons qui ont des énergies moyennes : de 2 300 à 300 eV.

A côté de la diffraction d'électrons de plusieurs dizaines de milliers de volts qui a trouvé de nombreuses applications, on entreprend actuellement des recherches avec des électrons de quelques dizaines de volts qui ouvrent un domaine très prometteur pour l'étude de la structure des surfaces cristallines et de leurs propriétés physiques et chimiques.

Cependant si l'on peut obtenir, grâce à des précautions et un appareillage convenables des diagrammes de diffraction avec des électrons lents (de 10 à 300 V), leur interprétation est loin d'être évidente.

Il nous a paru intéressant d'examiner les phénomènes qui se passent avec des électrons dont l'énergie varie depuis celle utilisée habituellement en diffraction électronique ordinaire jusqu'aux électrons dits lents de quelques centaines de volts.

L'appareil que nous avons réalisé est du type couramment utilisé en diffraction électronique (*fig.* 2 et 7). Il se compose d'un canon à électrons A qui permet d'obtenir un pinceau d'électrons d'une finesse suffisante pour des tensions d'accélération de 5 000 à 30 V.

Une surface cristalline fraîchement clivée B, diffracte des électrons suivant la loi de Bragg sous incidence rasante. Un dispositif post-accélérateur comprenant deux grilles G_1 et G_2 inspiré de Germer [1], permet d'observer les électrons de faible énergie sur un écran fluorescent E.

Lors des premières expériences, malgré un vide dans l'appareil d'environ 10^{-7} torr, nous n'avons pas pu obtenir de diagrammes de diffraction pour des électrons dont l'énergie était inférieure à 5 kV. La contamination de la surface cristalline par les vapeurs d'huile de la pompe à palettes en était responsable.

Cette contamination a pu être considérablement réduite grâce à la disposition d'une paroi froide (— 160°) P autour de l'échantillon. Nous avons pu ainsi observer des diagrammes de diffraction avec des électrons de 300 eV. La contamination ne devenait gênante qu'après 2 h de fonctionnement.

Choix des cristaux. — Nous avons utilisé des cristaux présentant des clivages faciles permettant de renouveler la face avant chaque expérience (NaCl, KBr, LiF, MgO). Il pourrait sembler étrange que nous ayons utilisé des substances isolantes ayant la réputation de se prêter mal à

l'étude par diffraction électronique à cause des charges électriques qu'elles éliminent difficilement. Mais l'expérience des électrons de faible énergie nous avait montré (²) que cet effet était peu important pour des électrons

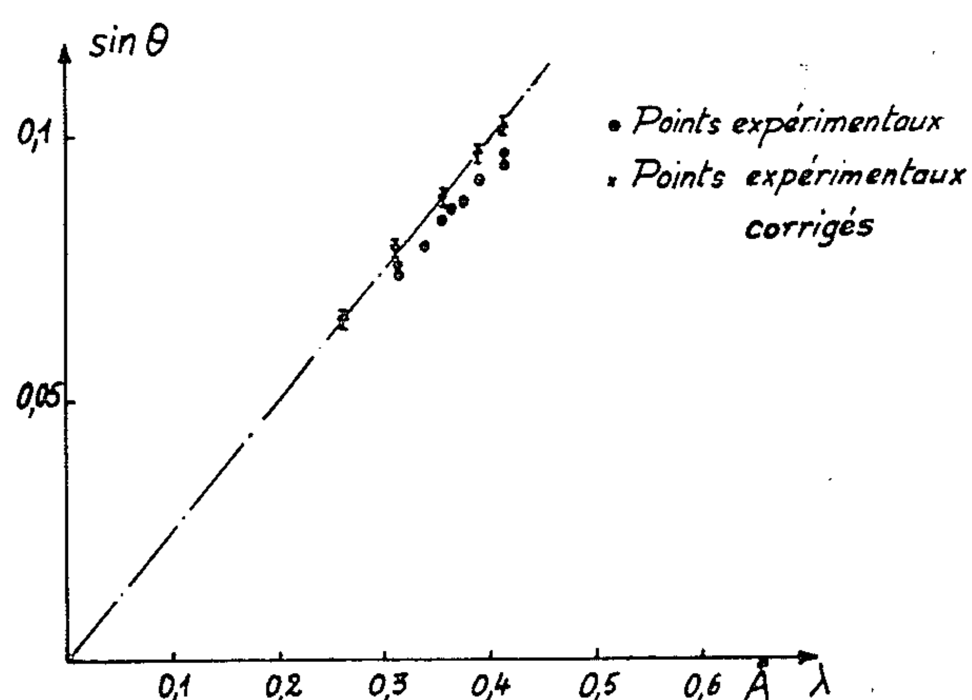


Fig. 1.

dont l'énergie est comprise entre une centaine et quelques milliers d'électrons-volts.

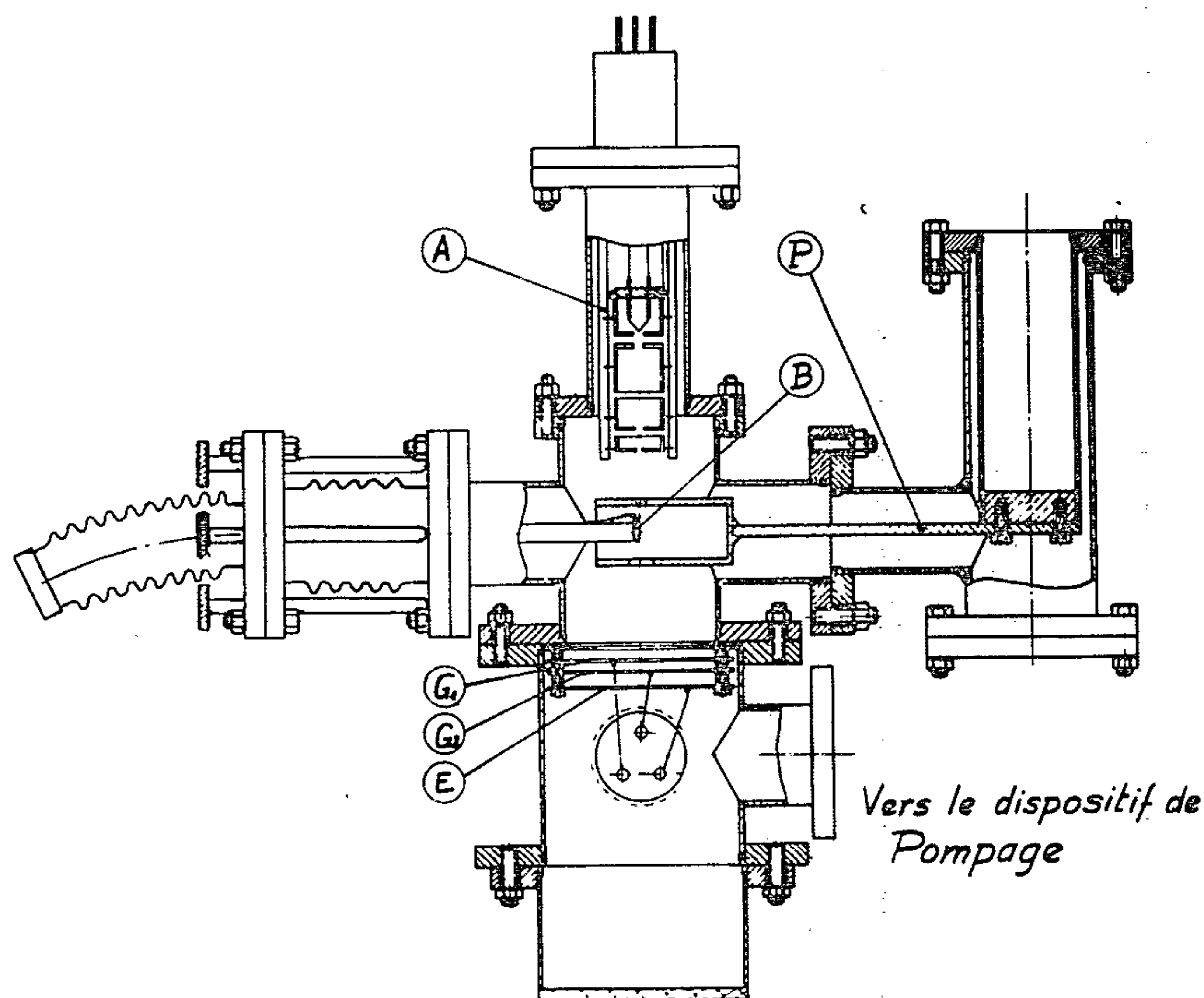


Fig. 2.

Les clichés que nous avons étudiés jusqu'à présent étaient obtenus sur des faces de clivage (100). Le plan d'incidence ayant sa trace sur le plan (100) soit suivant [100] soit suivant [110] (*fig.* 3, 4, 5 et 6).

Les énergies des électrons variaient entre 800 et 2 300 eV. Ces diagrammes permettent de tracer la courbe donnant sin θ en fonction de la longueur d'onde associée aux électrons. En l'absence de dispositif post-accélérateur cette courbe devrait être une droite mais le champ électrique qui existe

Diagrammes de diffraction donnés par la face (100) de NaCl.

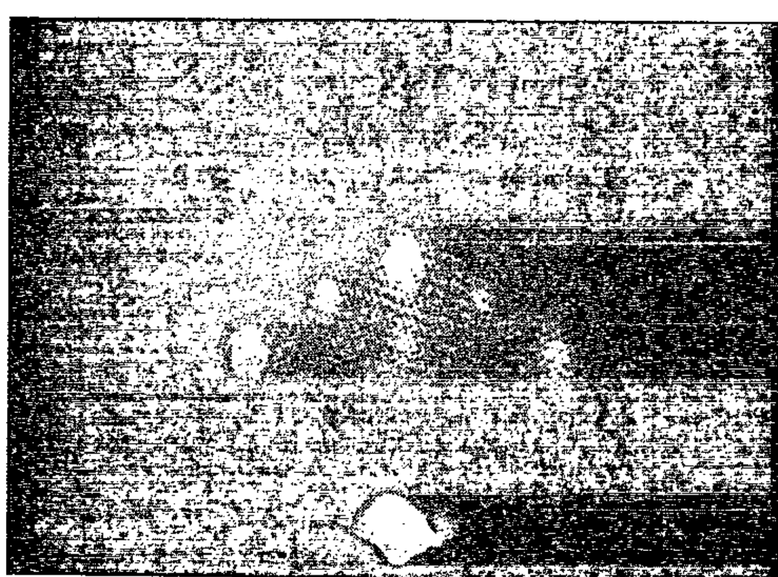


Fig. 3.

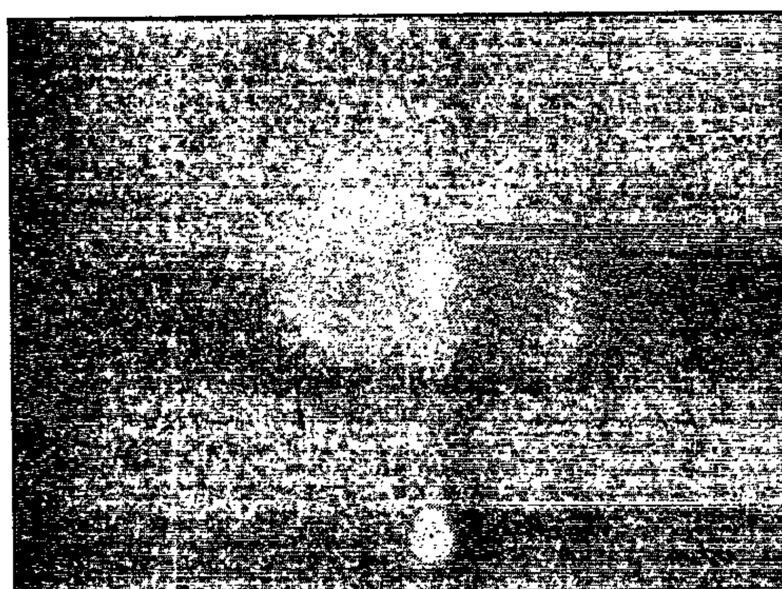


Fig. 4.

Fig. 3. — Trace du plan d'incidence suivant [110] électrons de 2 300 V.
Fig. 4. — Trace du plan d'incidence suivant [100] électrons de 2 000 V.

entre les grilles dévie les trajectoires électroniques suivant des paraboles. On peut tenir compte de cette déviation et déterminer la direction des électrons diffractés.

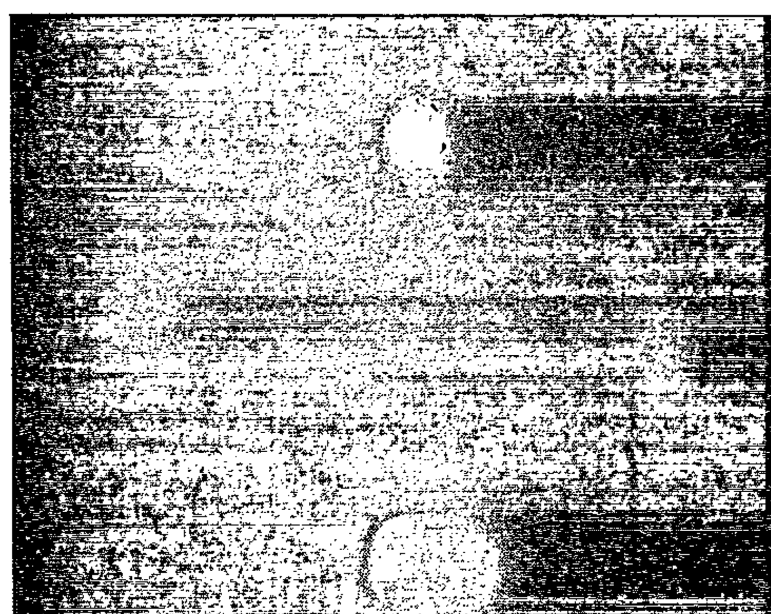


Fig. 5.

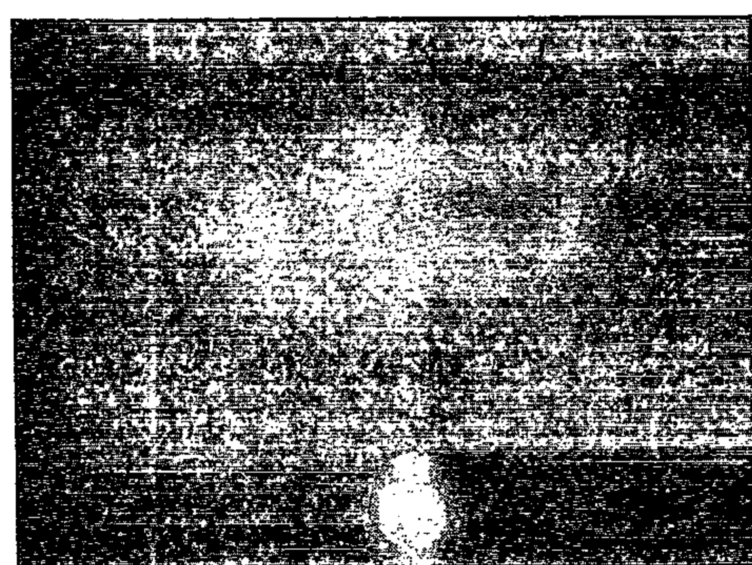


Fig. 6.

Fig. 5. — Trace du plan d'incidence suivant [110] électrons de 800 V.
Fig. 6. — Trace du plan d'incidence suivant [100] électrons de 1 100 V.

Le graphique de la figure 1 représente les résultats. Il montre que les électrons diffractés suivent bien la loi de Bragg aux erreurs d'expériences près dans les conditions d'expériences puisque les points corrigés s'allignent suivant une droite.

La distance des strates sur ces diagrammes permet de calculer la distance des nœuds de la rangée orthogonale du réseau primitif.

En comparant le paramètre de cette rangée avec l'équidistance des plans réticulaires réflecteur on peut déduire l'indice de réfraction pour les électrons, donc le potentiel interne du cristal.

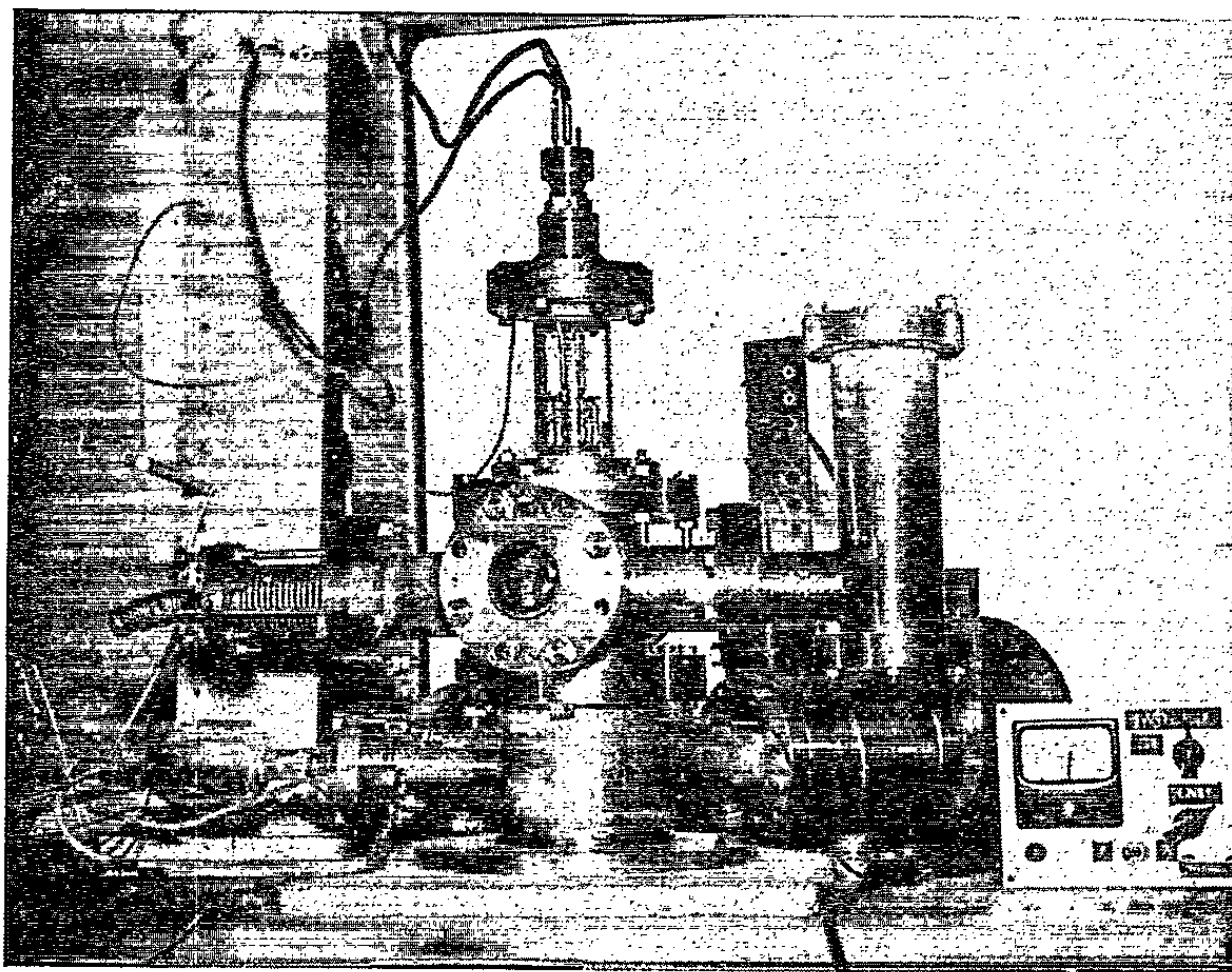


Fig. 7. — Vue d'ensemble de l'appareil.

Ces premières expériences montrent qu'il est possible de diffracter des électrons de quelques centaines à quelques milliers de volts en utilisant la technique habituelle.

Nous nous proposons de mesurer ultérieurement les intensités des faisceaux diffractés pour étudier le facteur de diffusion atomique pour des électrons d'énergie de plus en plus faible.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) E. J. SCHEIBNER, L. H. GERMER et C. D. HARTMAN, *Rev. Sc. Instr.*, 31, 1960, p. 112; L. H. GERMER et C. D. HARTMAN, *Ibid.*, 31, 1960, p. 784.

(2) S. GOLDSZTAUB et B. LANG, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 117.

(*Laboratoire de Minéralogie et de Pétrographie,
1, rue Blessig, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

OPTIQUE. — *Formes des cristallites composant les couches très minces d'or. Influence du support.* Note (*) de Mme **Noëlle Emeric**, MM. **Alain Emeric** et **Roger Philip**, présentée par M. Jean Laval.

On mesure, sous vide, le facteur de transmission de couches très minces d'or, et l'on en déduit la fonction de répartition des formes des grains composant la couche. Sur des supports de quartz, silice et borosilicate, et à la vitesse de formation utilisée, les formes prépondérantes sont des disques aplatis sur le support.

On sait que les couches métalliques très minces se présentent sous la forme de grains isolés suivant les deux dimensions du plan du support. Des études, portant sur la forme de ces cristallites, ont été menées à bien dans le cas de l'argent [(1), (2), (3)]. La théorie utilisée (4) conduit à montrer que pour ce métal, et pour les couches qui ne sont pas formées très lentement, les microcristallites se développent plus rapidement dans le plan du support que suivant un axe perpendiculaire.

Théorie sommaire. — Rappelons brièvement la théorie de E. David. Dans le milieu de constante diélectrique $\varepsilon_a = 1/2\,(1 + n_1^2)$, où n_1 est l'indice du support, les cristallites de constante diélectrique interne supposée égale à $\varepsilon_\infty = n_\infty^2 = \nu_\infty^2 - \chi_\infty^2 - 2j\nu_\infty\chi_\infty$ créent un déplacement diélectrique additionnel du fait de leur *polarisation* par l'onde incidente. Pour les cristallites, très petits devant la longueur d'onde de la radiation incidente, on suppose que tous les points vibrent en phase. De plus, les formes des grains, supposées quelconques, sont ramenées en première approximation à des ellipsoïdes de révolution. On obtient alors pour une couche d'indice $n = \nu - j\chi$ la relation

$$2\nu\chi = \int g(f)\,\frac{B\varepsilon_a^2}{f^2(A^2+B^2) + 2fA\,\varepsilon_a + \varepsilon_a^2}\,df,$$

où

$$A = \nu_\infty^2 - \chi_\infty^2 - \varepsilon_a \qquad \text{et} \qquad B = 2\nu_\infty\chi_\infty,$$

$g(f)$ représentant la distribution des formes caractérisées par le paramètre f. f est une fonction du rapport des axes telle que $f = 1/3$ pour la sphère, et $0 < f < 1/3$ pour des disques aplatis sur le support.

Dans le cas de l'argent, la fonction

$$2\nu\chi(f) = \frac{B\,\varepsilon_a^2}{f^2(A^2+B^2) + 2fA\,\varepsilon_a + \varepsilon_a^2},$$

pour une longueur d'onde donnée, présente un maximum aigu pour une valeur particulière f_1. La théorie de E. David permet d'en déduire la valeur correspondante $g(f_1)$ d'après

$$\pi\varepsilon_a g(f_1) = 2\nu\chi(\lambda_1), \qquad \text{avec} \quad f_1 = \frac{-A\,\varepsilon_a}{A^2+B^2}.$$

Cas de l'or. — Le cas de l'or n'est pas aussi idéalement simple.

Le calcul de $2\nu\chi(f)$ (*fig.* 1), montre que toutes les longueurs d'onde du spectre visible ne permettent pas la détermination de f. Il apparaît

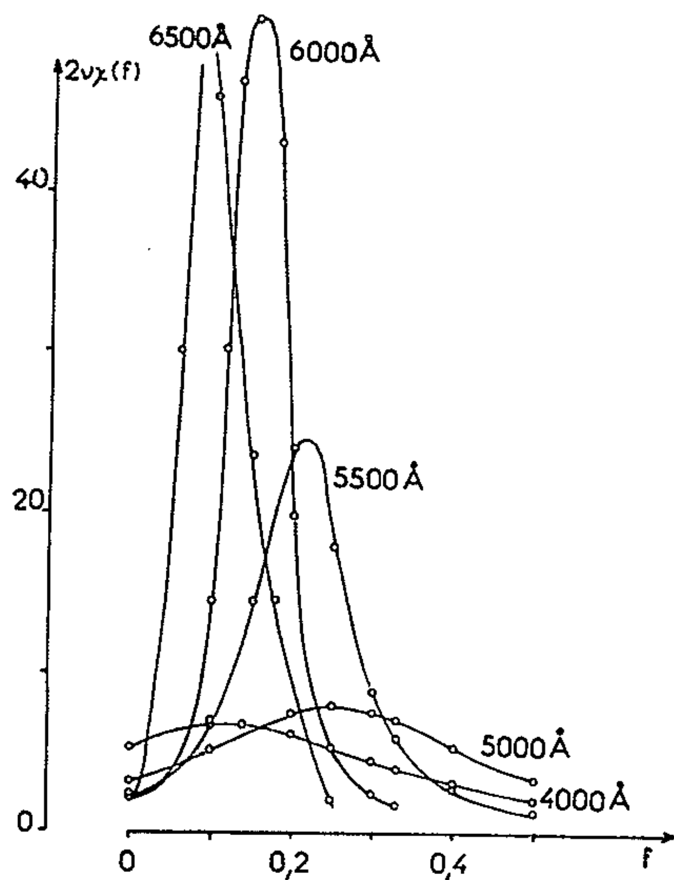


Fig. 1.

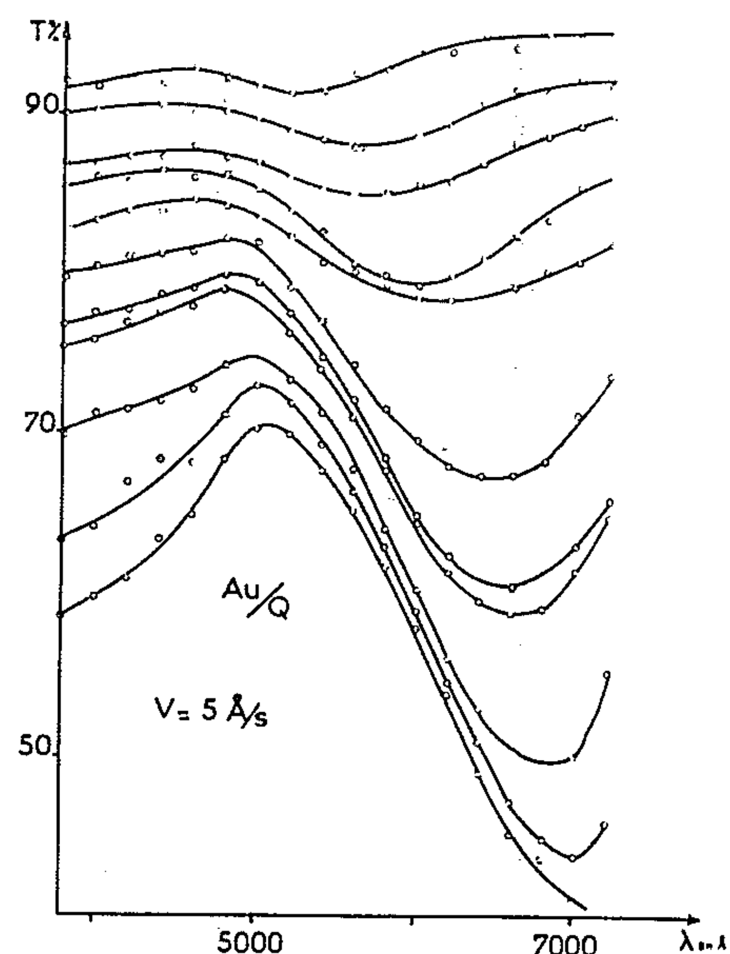


Fig. 2.

Fig. 1. — Absorption théorique.

Fig. 2. — Facteur de transmission de couches d'épaisseurs inférieures à 100 Å.

que seules les radiations de longueur d'onde supérieure à 5 200 Å permettent des approximations raisonnables. Il suffit alors de connaître la valeur de l'absorption $2\nu\chi$ pour en déduire la répartition des cristallites

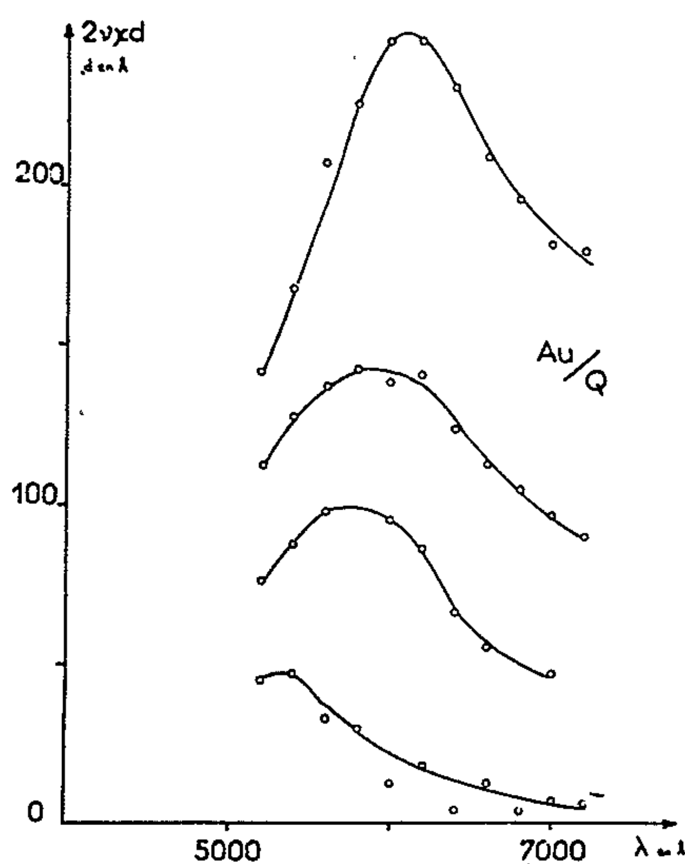


Fig. 3.

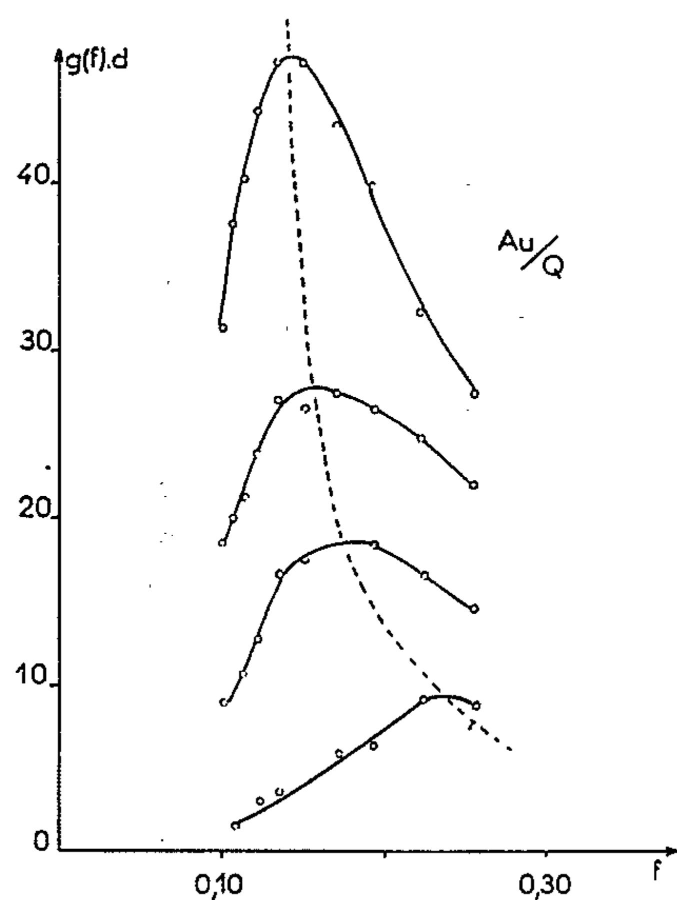


Fig. 4.

Fig. 3. — Absorption sur support en quartz.

Fig. 4. — Répartition des ellipsoïdes sur support en quartz.

suivant leurs formes. Les couches les plus minces ayant des épaisseurs pesées inférieures à 50 Å, on peut limiter dans ce cas le développement du facteur de transmission T au premier ordre en d/λ, où le produit $2\nu\chi d$ est le seul paramètre inconnu. Il apparaît donc que la mesure de T permet le calcul de la quantité $2\nu\chi d$ et par voie de conséquence l'obtention de $g(f)$ à un facteur multiplicatif près.

Préparation des couches. — Les couches sont préparées par vaporisation thermique sur un support en quartz, et étudiées sous des pressions comprises entre 5.10^{-8} et 5.10^{-7} torr. Des passages magnétiques permettent d'effectuer les manipulations nécessaires aux mesures sans modification de pression [5].

Résultats expérimentaux. — La figure 2 donne les valeurs mesurées de T pour onze couches d'or et la figure 3 les valeurs de $2\nu\chi d$ pour les plus minces d'entre elles. On remarque un maximum d'absorption se déplaçant vers le rouge lorsque l'épaisseur croît [2]. Enfin la figure 4 donne la répartition des cristallites $g(f)$. On remarque, comme c'était le cas pour l'argent, que certaines formes déterminées prédominent pour chaque épaisseur. Lorsque l'épaisseur croît, les cristallites prennent la forme de disques de plus en plus aplatis sur le support. Il semble aussi que lorsque l'épaisseur tend vers zéro, la forme des cristallites tende vers la sphère. Nous nous proposons de vérifier ces résultats à l'aide d'empreintes observées au microscope électronique.

Influence du support. — Les mêmes mesures et les mêmes calculs ont été effectués pour des couches déposées sur un support en silice (*fig.* 5) et un support en borosilicate (*fig.* 6). On peut en tirer les mêmes conclusions

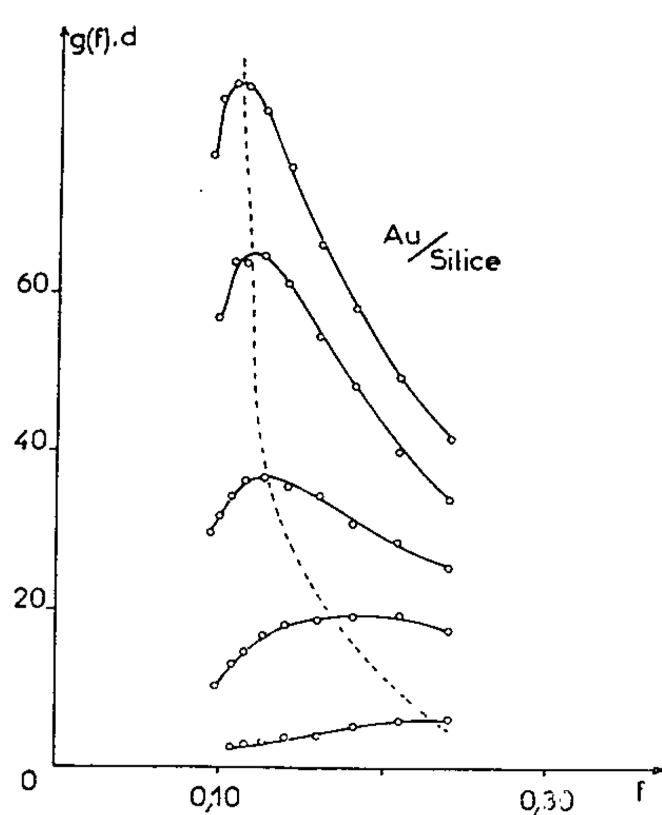


Fig. 5.

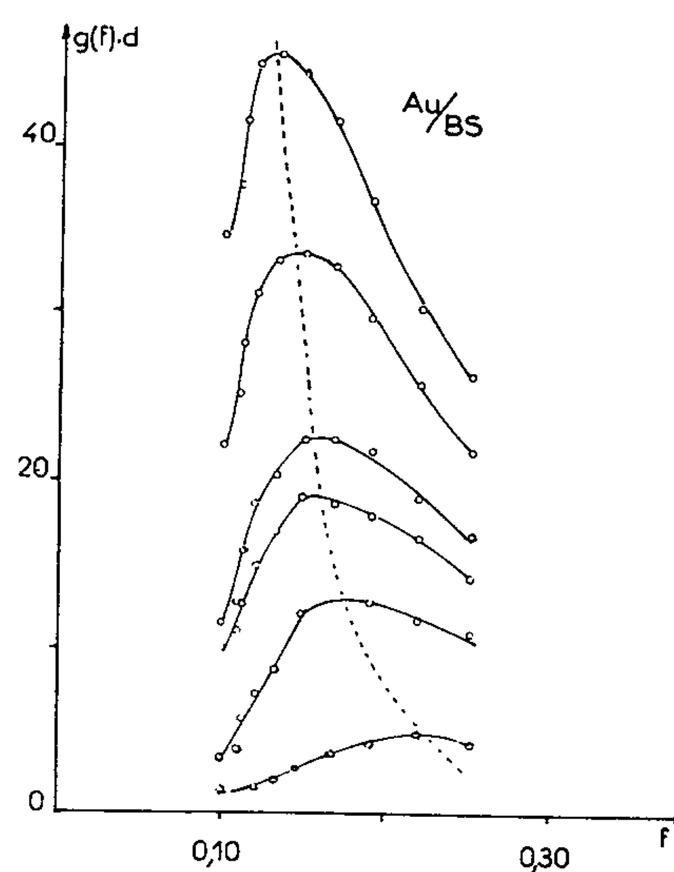


Fig. 6.

Fig. 5. — Répartition des ellipsoïdes sur support en silice.
Fig. 6. — Répartition des ellipsoïdes sur support en borosilicate.

que dans le cas du quartz. Aucune différence sensible n'apparaît entre ces trois supports.

Toutes ces préparations ont été effectuées pour des vitesses de vaporisation d'environ 5 Å/s. Nous nous proposons de reprendre prochainement les mêmes mesures pour des vitesses différentes.

(*) Séance du 11 janvier 1965.
(1) R. PHILIP et J. TROMPETTE, *J. Phys. Rad.*, 18, 1957, p. 92.
(2) G. RASIGNI, *Thèse*, Marseille (*Revue d'Optique*, 41, 1962, p. 383-416, 566-584 et 625-649).
(3) R. PHILIP, *J. Phys. Rad.*, 24, 1963, p. 120.
(4) E. DAVID, *Z. Physik*, 114, 1939, p. 389.
(5) N. EMERIC et A. EMERIC, Réunion de la Société de Physique, Marseille, 22 mai 1964.

(*Laboratoire de Physique P. C. B.* 2
de la Faculté des Sciences de Marseille,
place Victor-Hugo, Marseille, 3e, *Bouches-du-Rhône.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE ET MOLÉCULAIRE. — *Sur la luminescence de l'oxygène excitée par choc de particules accélérées sous* 500 keV. Note (*) de MM. **Maurice Dufay**, **Michel Druetta** et Mme **Michèle Eidelsberg**, transmise par M. Jean Dufay.

Les auteurs ont étudié la luminescence de l'oxygène bombardé par des protons, des deutons ou des ions H_2^+ d'énergie 500 keV. L'intensité des raies de O I et O II observées dans le domaine spectral 3 500-9 000 Å croît linéairement avec la pression. Au contraire, les bandes de O_2^+ ($b^4\Sigma_g^- \rightarrow a_4\Pi_u$) sont intenses à la pression de 15 μ de mercure et faibles à 200 μ. Il y a donc désexcitation par choc du niveau $b^4\Sigma_g^-$. Ce fait est à rapprocher de la faible intensité des bandes de O_2^+ observées dans les spectres d'aurores polaires.

Nous avons entrepris l'étude de la luminescence de gaz soumis au bombardement d'ions de grande énergie fournis par un accélérateur du type Häfely 1 MeV. Les particules sont triées par déflexion magnétique et tombent sur une cible gazeuse contenue dans une enceinte métallique de dimension suffisante pour rendre négligeable l'influence des parois. La chambre d'expérience communique avec l'accélérateur par deux trous de petit diamètre et est maintenue, par la technique du pompage différentiel, à une pression constante qui peut être réglée entre 0,1 μ et 1 mm de mercure.

L'étude de la luminescence du gaz se fait par un hublot placé latéralement, au moyen d'un spectrographe à réseau comportant un collimateur à miroirs, une chambre photographique constituée par un miroir sphérique ouvert à F/1 et deux lentilles correctrices. La dispersion sur le spectre du premier ordre est de 70 Å/mm. Suivant la région spectrale étudiée, qui s'étend de 3 300 à 9 000 Å, on photographie les spectres d'ordre 1, 2 ou 3. La luminescence du gaz est projetée sur la fente du spectrographe au moyen d'un condenseur qui, suivant les cas, assure le maximum de luminosité ou projette sur la fente une petite image d'un diamètre de l'enceinte d'expérience perpendiculaire à la direction des particules.

Dans une première série d'expériences, les gaz étudiés ont été l'air, l'oxygène pur et l'azote pur. Les particules — protons, deutons ou ions H_2^+ — étaient accélérées sous 500 keV. La pression de la cible était généralement réglée, soit à 15 μ, soit à 200 μ de mercure. La largeur de fente projetée sur le spectre était de 3 Å dans le premier ordre. Tous les clichés ont fait l'objet d'un étalonnage photométrique.

La présente Note concerne quelques résultats qualitatifs obtenus avec l'oxygène pur. Les spectres obtenus ne diffèrent pas sensiblement suivant la nature des particules, mais la luminescence est plus intense avec les deutons ou les ions H_2^+ qu'avec les protons : à flux de particules égal (quelques microampères) les temps de pose doivent être, en gros, doublés avec les protons pour obtenir des clichés de même noircissement. On observe

uniquement les transitions permises de O I et O II et les bandes du premier système négatif de O_2^+ ($b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4\Pi_u$. Le deuxième système de O_2^+, dans l'ultraviolet, est situé presque entièrement en dehors du domaine spectral étudié. Toutes les émissions sont confinées dans un cylindre de quelques millimètres de diamètre, au voisinage immédiat du faisceau de particules

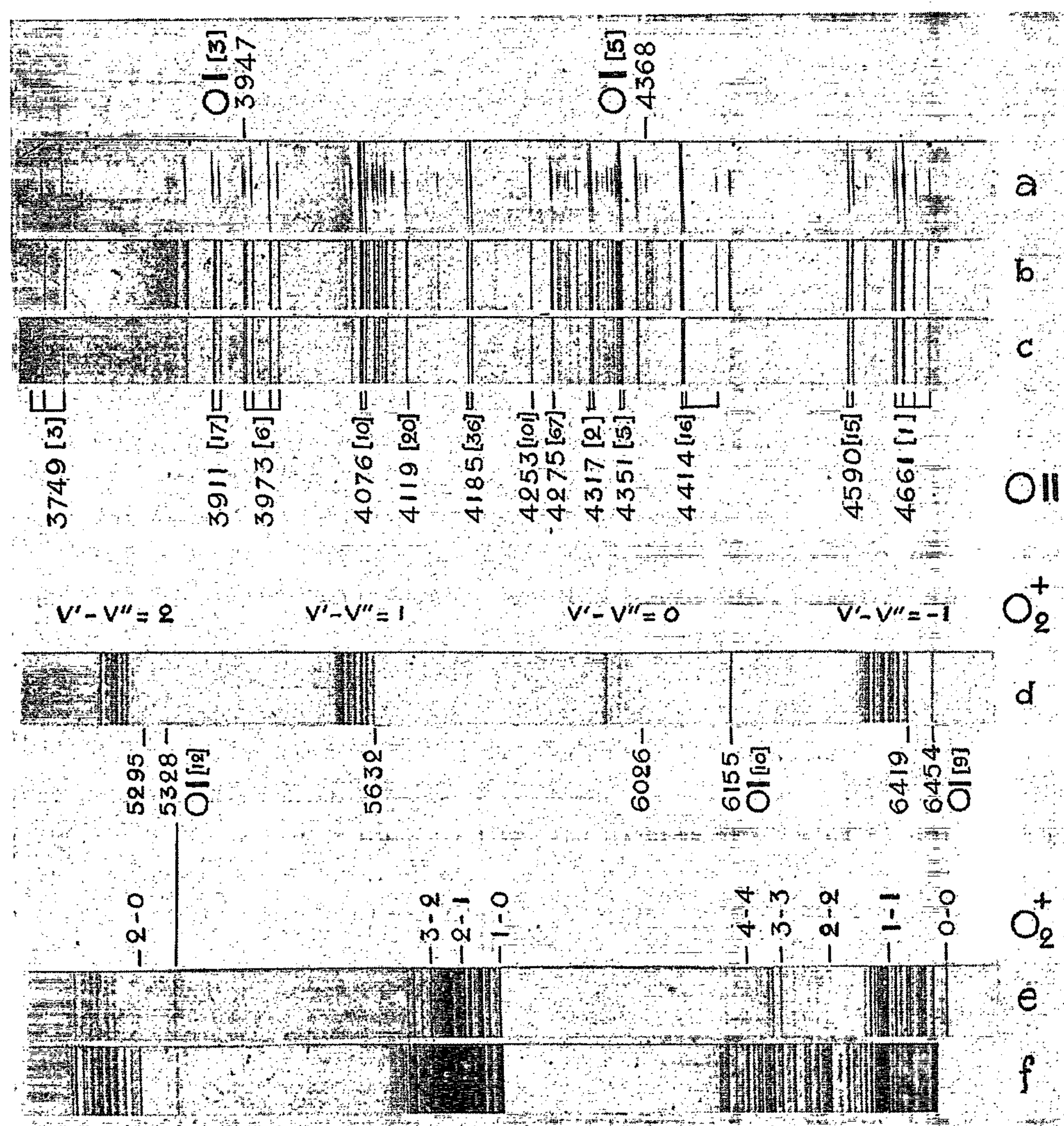


Fig. *a* à *f*.

a, *b*, ions H_2^+, pression 200 μ de mercure; *c*, protons, 200 μ de mercure; *d*, 1er ordre, ions H_2^+, 20 μ de mercure; *e*, 2e ordre, pression 200 μ de mercure; *f*, 2e ordre, pression 15 μ de mercure.

comme le montrent les spectres pris avec le condenseur stigmatique (*pl.*, spectre *a*). Enfin, avec les protons et les ions H_2^+ aucune raie de l'hydrogène n'apparaît.

Le domaine spectral 3 500-5 000 Å est couvert essentiellement par le spectre de O II, dont les radiations les plus intenses sont, avec la numéro-

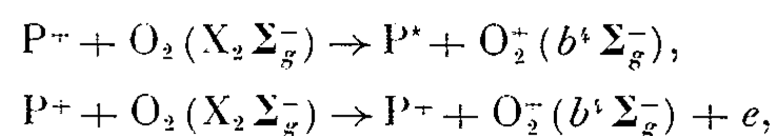
tation de Miss Moore ([1]), les multiplets [1], [2], [3], [5], [6], [10], [15], [16], [17], [20], [36] et [67]. Sur les clichés surexposés, on distingue également les multiplets [19], [21], [25], [48], [54], [93], [94] et [101]. Certains de ceux-ci paraissant avoir une intensité supérieure à celle prévue théoriquement (multiplets [93] et [94]). En plus des bandes de CN faibles, provenant des impuretés dues aux pompes à diffusion d'huile, quelques émissions n'ont pu être identifiées, notamment à 3 929 et 4 060 Å.

Le spectre de O I est représenté vers les courtes longueurs d'onde par le multiplet [3] à 3 947,5 Å et le simplet [5] (4 368,3 Å). Dans la région 5 000-6 500 Å, les multiplets [9], [10] et [12] sont partiellement séparés, et ont une intensité notable. Enfin, dans l'infrarouge photographique, apparaissent les multiplets très intenses [1] (7 775 Å; séparé en deux composantes) et [4] (8 446 Å, non séparé). Le rapport d'intensité de ces deux multiplets qu'on peut estimer à 5/1 conduit à une température d'excitation élevée (5 000°K environ), voisine de celle observée dans le spectre des aurores polaires ([2]).

Dans la région 5 000-6 800 Å, apparaissent en outre les bandes les plus intenses du premier système négatif de $O_2^+ (b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4\Pi_u)$, dont la structure complexe n'est que partiellement résolue. On distingue ainsi cinq groupes de bandes constitués par les séquences $v' - v'' = -1, 0, 1, 2$ et 3 et présentant chacun une arête nette vers les grandes longueurs d'onde, au voisinage de 6 419, 6 026, 5 632, 5 270 et 5 005 Å.

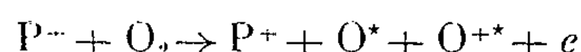
Les variations d'intensité de ces bandes avec la pression du gaz sont très différentes de celles des raies. A la pression 15 μ de mercure, elles sont fortes et nettement plus intenses que les raies atomiques. A 200 μ, au contraire, elles sont faibles et diffuses tandis que les raies atomiques sont intenses. Ainsi tandis que l'intensité des raies de O I et O II varie grossièrement de façon linéaire avec la pression, celle des bandes de O_2^+ décroît quand la pression augmente.

Les mécanismes d'excitation qui peuvent être envisagés sont, pour les bandes de O_2^+, un processus d'excitation directe avec ou sans transfert de charge :



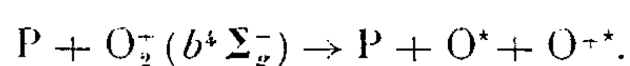
$$P^{+} + O_2(X_2\Sigma_g^-) \rightarrow P^{*} + O_2^+(b^4\Sigma_g^-),$$
$$P^{+} + O_2(X_2\Sigma_g^-) \rightarrow P^{+} + O_2^+(b^4\Sigma_g^-) + e,$$

tandis qu'en ce qui concerne les transitions de O I et O II on peut faire intervenir des collisions avec dissociation et ionisation sans transfert de charge



$$P^{+} + O_2 \rightarrow P^{+} + O^{*} + O^{+*} + e$$

ou encore une dissociation radiative de O_2^+ au niveau $b^4\Sigma_g^-$



$$P + O_2^+(b^4\Sigma_g^-) \rightarrow P + O^{*} + O^{+*}.$$

Les observations faites : confinement de la luminescence sur le trajet des particules de forte énergie, variations d'intensité avec la pression, absence des raies de Balmer de l'hydrogène, suggèrent qu'en ce qui concerne les bandes de O_2^+, c'est le mécanisme d'excitation directe sans transfert de charge qui doit intervenir. Aux pressions élevées, le niveau $b^4\Sigma_g^-$ de O_2^+ doit être désexcité par choc.

Nos observations permettent, d'autre part, de comprendre l'apparente contradiction des résultats expérimentaux obtenus antérieurement aux nôtres. Ainsi Fan (3) a observé les bandes de O_2^+ avec des protons de 20 et 300 keV, car tous ses spectres ont été pris à des pressions comprises entre 0,1 et 10 μ de mercure. De même, Ferguson, Nichols et Herman ont retrouvé à basse pression les bandes de O_2^+ avec des jets de protons de 40 keV (4). Au contraire, Nichols et coll. (5) qui ont étudié la luminescence de l'oxygène bombardé par des protons de 500 keV et 1 MeV, n'ont pu observer que les raies atomiques de O I et O II étant donné le domaine de pression exploré (0,65 μ de mercure, p. atm.). On sait, d'autre part, que les bandes de O_2^+ ont été identifiées dans les spectres des aurores polaires, notamment les aurores rouges du type B (6). Effectivement, l'oxygène ne se trouve à l'état moléculaire qu'à une altitude relativement basse, soit environ 100 km, et à cette altitude où la pression atteint déjà la valeur relativement élevée d'environ 150 μ de mercure, la désexcitation par choc des molécules O_2^+ formées doit être importante. On s'explique ainsi la faible intensité des bandes de O_2^+ observées.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) Ch. E. Moore, *Multiplet Table of Astrophysical Interest*, Pergamon Press, 3e éd.
(2) W. Petrie, *J. Geophys. Res.*, 35, 1950, p. 143.
(3) C. Y. Fan, *Phys. Rev.*, 103, 1956, p. 1740.
(4) L. Herman, H. I. S. Ferguson et R. W. Nichols, *Canad. J. Phys.*, 39, 1961, p. 476.
(5) R. W. Nichols, E. M. Reeves et D. A. Bromley, *Proc. Phys. Soc. Amer.*, 74, 1959, p. 87.
(6) M. Nicolet et R. Dogniaux, *J. Geophys. Res.*, 55, 1950, p. 21.

(*Institut de Physique nucléaire et Laboratoire de Physique de l'Atmosphère de la Faculté des Sciences de Lyon, Rhône*).

EFFET RAMAN. — *Sur l'emploi et les avantages d'un laser à hélium-néon en spectrographie Raman.* Note (*) de MM. **Daniel Cossart**, **Guy Taieb**, **Clément Troyanowsky**, **Roland Cagnard** et **Jean-Louis Otto**, présentée par M. René Lucas.

L'utilisation d'un laser comme source excitatrice amène une disparition presque complète du fond continu couramment gênant en spectrographie Raman. Elle permet de travailler sur des échantillons petits, et d'obtenir sans difficulté les spectres Raman de composés très fragiles ou de masses moléculaires élevées. La préparation des échantillons est également simplifiée.

Porto et ses collaborateurs ont récemment décrit l'emploi d'un laser, à rubis [1] ou à gaz [2], comme source excitatrice en spectrographie Raman. Ils ont signalé l'obtention de spectres satisfaisants avec des poses relativement brèves, et moyennant la mise en œuvre d'une énergie lumineuse modérée, de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de joules. Un tel montage présente les avantages, évidents en spectrographie Raman, d'une excellente monochromaticité et d'une utilisation maximale du faisceau excitateur.

Nous avons réalisé un appareil du type décrit par Porto et Kogelnik [2], c'est-à-dire utilisant la raie à 6 328 Å du laser à hélium-néon. La cavité (longueur 3,10 m) est limitée par deux miroirs sphériques (transmission 0,5 %, $f = 2,0$ *m*), et comporte deux tubes (diamètre intérieur 7 mm, longueur 1,20 m), excités en continu, disposés symétriquement. Une cuve parallélépipédique de pyrex ou de silice transparente, d'épaisseur 10 mm, placée sous l'angle de Brewster par rapport au faisceau, de façon à rendre minimales les pertes par réflexion, renferme l'échantillon. Elle est au centre de la cavité, et la lumière diffusée est focalisée par deux lentilles plan-convexe (une lentille, diamètre 50 mm, $f = 50$ mm, à 50 mm de la cuve; l'autre, diamètre 80 mm, $f = 100$ mm, à 100 mm de la fente d'entrée) sur la fente d'entrée d'un spectrographe type B II de la Société G[ale] d'Optique, réglé au minimum de déviation pour le rouge (dispersion environ 65 Å/mm), dont l'axe optique est perpendiculaire à l'axe du faisceau laser. De part et d'autre de la cuve, deux diaphragmes de diamètre 3 mm limitent l'entrée dans le spectrographe de l'émission non stimulée des tubes laser. L'ensemble cuve, lentilles et fente d'entrée est dans une boîte noircie intérieurement. On élimine ainsi presque totalement, du spectre photographié (plaques Eastman 1 N, sensibilisées à l'ammoniaque), les raies non stimulées de l'hélium et du néon qui, sans cela, rendent le dépouillement à peu près impossible.

Ce montage dont la puissance, à l'extérieur de la cavité, est de l'ordre de 5 mW, devrait fournir dans la cavité une puissance 400 fois supérieure ($2 \times 99,5/0,5$), soit en principe 2 W. La puissance réelle, non encore

mesurée, est certainement très inférieure, car l'introduction d'une cuve sur le trajet optique entraîne des pertes importantes par réflexion aux interfaces. Si les phénomènes étudiés n'imposent pas de travailler dans la cavité, il y a sans doute intérêt à utiliser un appareillage où la cuve est extérieure à celle-ci, la perte corrélative de puissance étant compensée par l'emploi d'une cuve à traversées multiples.

L'emploi d'une raie excitatrice de faible fréquence entraîne une perte sur l'intensité de l'émission de diffusion, celle-ci étant proportionnelle à ν^4; de plus, les plaques sensibles dans le rouge et le proche infrarouge sont bien moins rapides que celles utilisées pour une excitation dans le bleu ou le violet. Mais cette perte est largement compensée par la bonne utilisation du rayonnement excitateur, dont l'intégralité traverse l'échantillon. Un faisceau laser est, en cela, très supérieur aux rayonnements excitateurs de grandes longueurs d'ondes déjà décrits ([3]). Les poses peuvent certainement, en collectant mieux la lumière, être notablement abrégées.

Par ailleurs, le faible diamètre du faisceau laser permettra d'obtenir des spectres avec des échantillons de 20 à 50 mm^3, puisque seul un volume de cet ordre est traversé par ce faisceau.

L'appareil réalisé a fourni, avec des poses ne dépassant pas 1 h, des spectres Raman riches en raies, et qui présentent parfois une ou plusieurs raies anti-Stokes. Porto et Kogelnik avaient indiqué ([2]) que leurs spectres ne comportaient pas de telles raies, mais ce phénomène devait correspondre à des poses trop courtes; une récente publication de Porto ([4]) signale bien leur obtention.

L'excitation par une raie rouge est très avantageuse dans le cas de produits photosensibles; nous avons obtenu d'excellents spectres Raman de composés acétyléniques, alléniques ou diéniques conjugués, alors que ces produits, très fragiles, sont profondément altérés par l'irradiation d'un arc au mercure, source usuelle en spectrographie Raman. Ces spectres sont presque totalement dépourvus du fond continu qui complique souvent leur analyse dans la technique classique. Ce résultat est obtenu avec des échantillons purifiés par simple distillation ou par filtration. Le laser à hélium-néon constitue donc une source excitatrice précieuse, puisqu'il permet des poses assez brèves, et que la préparation des échantillons n'exige plus le soin extrême auquel on est astreint dans la technique habituelle du Raman.

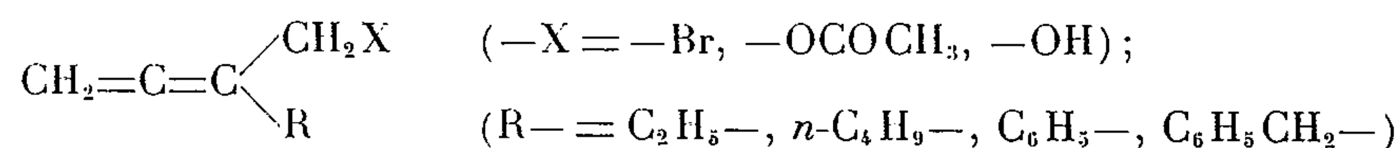
Nous avons, outre le benzène, les sulfure et tétrachlorure de carbone et le bromure de propargyle, obtenu les spectres, inconnus jusqu'à présent, des corps suivants :

— phtalate d'éthyl-hexyle C_6H_4—$(COOC_8H_{17})_2$;

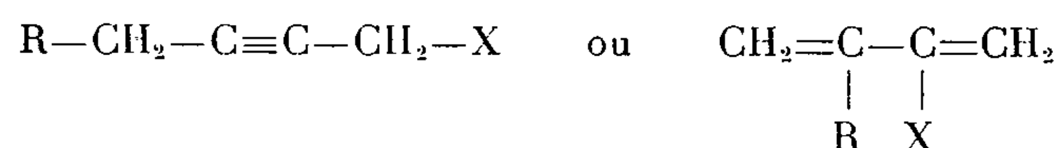
— dichloro-1.4-butyne-2 $ClCH_2$—C≡C—CH_2Cl;

— dibromo-1.4-butyne-2 $BrCH_2$—C≡C—CH_2Br;

— bromures, acétates et alcools α-alléniques du type



Les composés alléniques, préparés par une réaction de transposition ([3]), sont parfois contaminés par des quantités, variables selon le taux de transposition, de leurs isomères acétyléniques ou diéniques conjugués, de formules générales



dans le cas des bromures et acétates. Dans celui des alcools, l'isomérie possible conduit à la présence, à côté de l'alcool allénique, d'une certaine quantité de cétone α-éthylénique.

Ces spectres Raman ont montré, en particulier, la présence, en quantités notables, de certains isomères acétyléniques. Ces derniers sont à peu près indécelables en infrarouge, car la symétrie de la vibration d'élongation de la triple liaison rend nulle ou minime l'intensité de la bande acétylénique à 2 250 cm^{-1}. Le détail de ces spectres sera publié ultérieurement; nous donnons ici, à titre d'exemple (les valeurs indiquées étant à $\pm$ 10 cm^{-1}), celui de l'hydroxyméthyl-1-*n*-butyl-1-allène

$\Delta\nu$ (cm^{-1}).	Intensité.	$\Delta\nu$ (cm^{-1}).	Intensité.
376	f	2 194	TF
589	TF	2 780	M
743	f	2 821	TF
1 151	F	2 845	TF
1 404	M	2 876	TF
1 564	M	2 900	f
		3 018	M

Par ailleurs, l'obtention aisée du spectre d'un corps en C_{24} (phtalate d'éthyl-hexyle) montre que les molécules relativement lourdes sont désormais justiciables de la spectrographie Raman. L'impossibilité d'obtenir leurs spectres, sinon voilés par un intense fond continu, constituait jusqu'à présent une des faiblesses de la spectrographie Raman vis-à-vis de la spectrométrie infrarouge. Nous avons également obtenu plusieurs raies avec une huile d'olive, préalablement décolorée, dont le constituant principal est un glycéride en C_{57}; le spectre obtenu ne présentant aucun fond continu, il devrait suffire d'une pose un peu prolongée pour avoir un spectre complet.

On voit donc, outre l'intérêt pour les études physiques, déjà précisé par Porto ([2]), que l'emploi d'un laser comme source excitatrice permet, sur le plan de la physicochimie :

— des poses de durée modérée;

— l'étude d'échantillons de petit volume;

— l'élimination des effets photochimiques, donc l'obtention des spectres de composés fragiles ou de masses moléculaires élevées. La préparation facile des échantillons, et le fait de lever la limitation en masse moléculaire, suppriment les difficultés techniques qui rendaient la spectrographie Raman mal commode par rapport à l'infrarouge. Les deux devraient, désormais, pouvoir être utilisées parallèlement, et enrichir ainsi les données accessibles sur les vibrations moléculaires.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) S. P. S. Porto et D. L. Wood, *J. Opt. Soc. Amer.*, 52, 1962, p. 251.
(2) H. Kogelnik et S. P. S. Porto, *J. Opt. Soc. Amer.*, 52, 1963, p. 1446.
(3) P. Krishnamurti, *Ind. J. Phys.*, 5, 1930, p. 587; H. Stammreich, *Spectrochim. Acta*, 8, 1956, p. 41; F. T. King et E. R. Lippincott, *J. Opt. Soc. Amer.*, 46, 1956, p. 661; N. S. Ham et A. Walsh, *Spectrochim. Acta*, 12, 1958, p. 88.
(4) R. C. C. Leite et S. P. S. Porto, *J. Opt. Soc. Amer.*, 54, 1964, p. 981.
(5) E. Michel et C. Troyanowsky, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3048.

(*Laboratoire de Chimie physique*
de l'École supérieure de Physique et de Chimie,
10, rue Vauquelin, Paris, 5e,
Laboratoire de Chimie physique
de la Faculté des Sciences d'Orsay
et Laboratoire central de Télécommunications,
46, avenue de Breteuil, Paris, 7e.)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Le couplage quadripolaire de l'azote dans l'ion nitrate du nitrate de sodium.* Note de MM. **Michel Gourdji** et **Lucien Guibé**, présentée par M. Alfred Kastler.

Recherche et observation des raies de résonance magnétique nucléaire de l'azote dans un monocristal de nitrate de sodium à température ambiante et détermination du couplage quadripolaire correspondant.

Nous avons essayé de déterminer le couplage quadripolaire de l'azote dans l'ion nitrate pour étendre le champ d'application de la résonance quadripolaire de l'azote à l'étude des liaisons chimiques dans les composés minéraux, et tenter ainsi de préciser la structure de l'ion nitrate : si l'on examine la bibliographie [(1), (2)], il ne semble pas qu'on dispose de données très précises sur les liaisons N—O de cet ion.

Le nitrate de sodium a été choisi parce que c'est un composé courant qui de plus a déjà été étudié, en ce qui concerne la résonance du sodium, tant du point de vue expérimental que du point de vue théorique [(3), (4)].

Des essais de résonance quadripolaire pure entre 1,5 et 4,5 MHz n'ont pas permis d'observer de résonance tant à la température ambiante qu'à celle de l'azote liquide.

Du fait de l'absence de données sur la structure de cet ion et compte tenu de l'existence du champ cristallin qui contribue au gradient de champ électrique à l'emplacement du noyau d'azote, il était difficile de faire des prévisions quantitatives valables sur l'ordre de grandeur du couplage de l'azote.

Nous avons alors poursuivi les recherches systématiques vers les valeurs plus faibles du couplage quadripolaire par l'étude de la résonance magnétique nucléaire dans un monocristal.

Des monocristaux ont été préparés par la méthode du tirage à partir du bain de sel fondu. Dans une première expérience nous avons utilisé un dispositif manuel dans lequel l'opérateur suit visuellement les progrès de la cristallisation et tire le cristal en conséquence. Partant d'un bain de 1 kg il a été possible de préparer plusieurs cristaux d'une trentaine de grammes qui ont été taillés en cylindres perpendiculaires à l'axe ternaire du cristal — le nitrate de sodium cristallise dans le système rhomboédrique (5) —; l'orientation a été faite en observant les faisceaux de lumière réfléchis par les faces de clivage.

Le cristal préparé et monté sur un support, le fonctionnement du spectrographe et l'orientation du cristal ont été vérifiés par l'observation préliminaire des raies du sodium. Cette observation est facilitée par

l'intensité du signal, par l'existence de trois composantes dont une centrale qui ne se déplace pas — au premier ordre près — quand change l'orientation de l'axe ternaire du cristal par rapport au champ directeur. Pour une orientation déterminée par la condition $3\cos^2\theta - 1 = 0$ ([6]), les deux autres raies se confondent pratiquement avec la première pour donner un signal plus intense.

Après ces expériences préliminaires nous avons cherché la raie de l'azote : comme le spin est 1 il n'y a pas de raie centrale mais simplement deux raies dont l'écart dépend de l'orientation du cristal. Comme les raies de l'azote sont généralement de faible intensité, on pouvait penser chercher la résonance pour l'orientation dans laquelle les deux composantes doivent être confondues de manière à avoir un signal plus intense.

Ce qui fut fait d'abord mais sans succès : la cause en est l'élargissement des composantes du fait d'une valeur importante du couplage quadripolaire et de la désorientation du cristal résultant des distorsions et des contraintes.

Pour minimiser cet effet il fallait alors chercher les raies dans l'orientation pour laquelle l'écart des deux composantes est maximale. Dans ces conditions il a été possible d'observer les deux raies à une fréquence de 2,60 MHz pour deux valeurs différentes du champ magnétique pour lesquels l'azote résonne respectivement à des fréquences de 3,14 et 2,06 MHz dans le chlorure d'ammonium pour lequel le couplage quadripolaire est nul. Nous en avons déduit une valeur du couplage quadripolaire $e^2Qq = 720$ kHz $\pm$ 2 %.

L'étude de l'intensité du signal après saturation de la raie et recouvrement partiel a donné pour le temps de relaxation une valeur de l'ordre de la minute qui explique que nous ayons obtenu le signal maximal en « dispersion » dans un champ radiofréquence intense (de l'ordre du gauss) et que nous n'ayons pas pu enregistrer de signal d'absorption d'amplitude notable.

La largeur de la raie est de l'ordre de 25 gauss et semble due essentiellement à la désorientation du cristal que nous pouvons ainsi évaluer à 3 ou 4° en moyenne. Ce défaut est perceptible sur les faces de clivages et semble moins prononcé sur des cristaux préparés à partir de solutions dans l'eau.

Un de ces cristaux a été monté sur un support dans lequel l'angle de l'axe ternaire du cristal et de l'axe de rotation du support — axe qui est perpendiculaire au champ directeur — peut être réglé au voisinage de la valeur de 90°. Ceci nous a permis d'obtenir une valeur plus exacte du couplage quadripolaire $e^2Qq = 745$ kHz.

D'autre part nous avons observé dans ce cristal une largeur de raie plus réduite (environ 4 gauss) et un temps de relaxation un peu plus long (une

minute et demie) montrant que le cristal est plus régulier et plus pur que celui obtenu par tirage.

(1) A. F. WELLS, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford at the Clarendon Press, 1950.
(2) L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, 1960.
(3) R. V. POUND, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 685.
(4) R. A. BERNHEIM et H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 1072-1082.
(5) R. W. G. WYCKOFF, *Crystal Structures*, Interscience Publishers, Inc., New-York, 1957.
(6) M. H. COHEN et F. REIF, *Solid State Physics*, 5, 1957.

(*Institut d'Électronique*, Bâtiment 220,
Faculté des Sciences, *Orsay*, *Seine-et-Oise*.)

LUMINESCENCE. — *Étude de molécules phosphorescentes dispersées dans des plastiques.* Note (*) de MM. **Norbert Trublin**, **René Santus** et **Marius Ptak**, présentée par M. Francis Perrin.

On montre l'intérêt d'utiliser des plastiques, qui sont des milieux rigides à la température ordinaire, pour l'étude de la phosphorescence et de la résonance magnétique de molécules organiques et biologiques.

Les développements actuels de la spectrophosphorimétrie et l'utilisation de la RPE pour l'étude de l'état triplet redonnent beaucoup d'intérêt à l'utilisation des plastiques comme solvants de molécules organiques phosphorescentes [(1), (2), (3)]. Les résultats obtenus avec les carbures aromatiques nous servent de modèles pour l'application de la méthode à des composés d'intérêt biologique.

Méthodes expérimentales. — L'étude de la phosphorescence est faite à l'aide d'un spectrophosphorimètre Aminco-Keirs. Les signaux de résonance magnétique sont relevés à l'aide d'un spectromètre de RPE, Varian du type 4502-02. Le polyméthylmétacrylate (PMMA) est utilisé comme solvant pour les carbures aromatiques et l'alcool polyvinylique (APV) pour les composés d'intérêt biologique. Les échantillons de PMMA sont préparés par polymérisation thermique, sans catalyseur. Pour l'APV on emploie au contraire la méthode du solvant commun qui est ici l'eau. La masse moléculaire des polymères est mesurée par diffusion de la lumière. La transmission dans l'ultraviolet est suffisante jusqu'à 260 mμ. Tous les échantillons sont soigneusement dégazés.

Les résultats obtenus permettent de penser que jusqu'à des concentrations de 10^{-2} M/l (par rapport au monomère) il n'y a pas d'aggrégation du soluté, c'est-à-dire qu'on a des solutions vraies.

Résultats. — 1. *Phosphorescence des carbures aromatiques.* — Nous avons étudié le naphtalène, le phénanthrène, le chrysène et le coronène. De l'ensemble des résultats obtenus, nous détacherons les points suivants :

Durées de vie. — Dans le tableau I, sont portées les durées de vie de phosphorescence mesurées à la température ordinaire et à la température de l'azote liquide. Les valeurs obtenues pour les solutions dans le PMMA à 77°K sont pratiquement identiques à celles obtenues pour des solutions d'EPA à cette même température.

De la même façon il y a identité des spectres d'excitation et des spectres d'émission dans le PMMA et l'EPA à basse température. Dans les deux cas les déclins de phosphorescence sont exponentiels. Signalons que pour le coronène (10^{-3} M/l) dans le PMMA on obtient, à la température ordinaire, une fluorescence retardée caractéristique dont la durée de vie à 445 mμ est de 4,9 s.

A une température donnée, la durée de vie varie très peu en fonction de la concentration. Par contre, l'intensité de phosphorescence passe par un maximum particulièrement net à 293°K pour des concentrations de l'ordre de 10^{-2} M/l. Une extinction par effet de concentration ne peut donc expliquer convenablement ce résultat, il est préférable d'admettre la formation d'aggrégats non phosphorescents pour des concentrations

Durée de vie de la phosphorescence dans le P.M.M.A.		
	293°K	77°K
naphtalène	1,5 s	2,4 s
phénanthrène	1,6 s	3,4 s
chrysène	1,2 s	2,4 s
coronène	6,8 s	9,4 s

Tableau I.

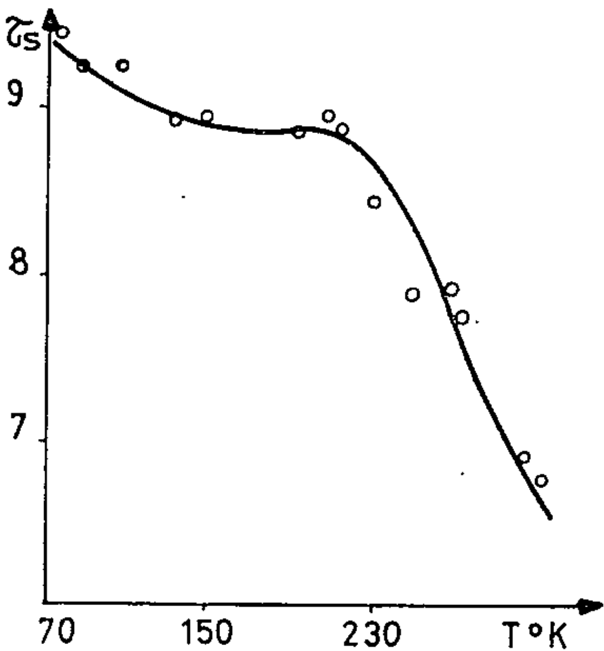


Fig. 1.

supérieures à 10^{-2} M/l. Sur la figure 1 nous avons porté la courbe de variation de la durée de vie du coronène en fonction de la température. L'allure de cette courbe est caractéristique des carbures aromatiques. Il y a une diminution de τ plus rapide dans la zone 210-250°K qui correspond d'ailleurs à une chute brutale de l'intensité de phospho-

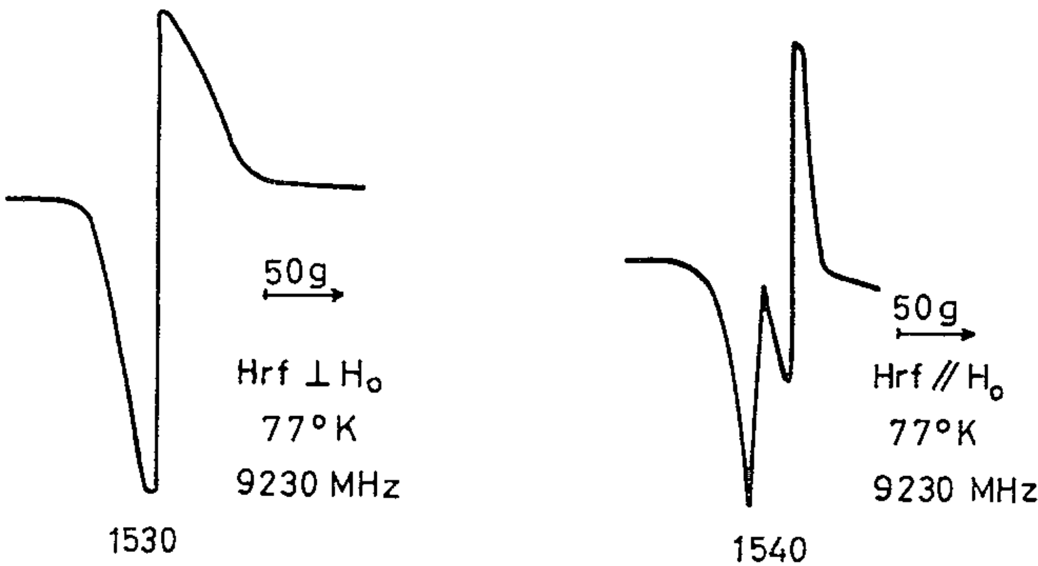


Fig. 2. — Résonance magnétique du triplet du coronène ($\Delta m = 2$; H_{min}).

rescence. Nous reviendrons prochainement sur l'interprétation de ces résultats en les comparant en particulier à ceux récemment publiés par R. E. Kellog et R. P. Schwenker [4].

Effet oxygène. — Pour les échantillons laissés à l'air on obtient une extinction progressive de la phosphorescence qui est due à la diffusion de l'oxygène dans le plastique. Il est possible de régénérer entièrement

la luminescence en plaçant les échantillons en atmosphère d'hydrogène pendant quelques heures [5]. Nous avons obtenu des résultats du même type avec des cristaux mixtes qui permettront de préciser le mécanisme de l'extinction par les molécules O_2.

2. *Résonance magnétique de l'état triplet.* — Ces échantillons solides à la température ordinaire sont très commodes pour les études de RPE. Ils permettent en effet d'obtenir des spectres de résonance de l'état triplet à la température ordinaire, en polarisation perpendiculaire. Nous avons également pu relever des signaux de résonance en polarisation parallèle (*fig.* 2) pour les transitions du type $\Delta m = 2$. Nous avons construit pour cela une cavité cylindrique du type H_{011} dont l'axe est parallèle au champ magnétique statique. Cette cavité comporte une fenêtre d'irradiation et la modulation est faite à 100 kc/s.

Un dewar spécial en quartz adapté aux dimensions de l'entrefer (7 cm) permet de refroidir jusqu'à 85°K.

L'ensemble des résultats obtenus pour les transitions $\Delta m = 2$ en polarisation perpendiculaire concordent parfaitement bien avec ceux de Thomson [6]. Nous n'avons pas constaté de variation des spectres en fonction de la polarisation de la lumière excitatrice. Pour $g = 2$ on obtient un spectre caractéristique des radicaux induits dans le polymère.

3. *Composés d'intérêt biologique.* — Une expérimentation optique et magnétique analogue à la précédente a été réalisée pour des acides aminés : tryptophane, tyrosine, phénylalanine, une base purique : l'adénine et une protéine globulaire : l'albumine de blanc d'œuf; tous ces composés étant dispersés dans l'alcool polyvinylique.

Les concentrations moyennes obtenues sont relativement faibles et seul le tryptophane permet, pour le moment, de travailler convenablement à la température ordinaire.

A 77°K les résultats de phosphorescence et de RPE ne diffèrent pas notablement des résultats obtenus avec des verres organiques [7]. A l'heure actuelle notre attention porte plus spécialement sur l'obtention d'échantillons anisotropes pour les études en lumière polarisée. L'étirement des films minces et parfaitement transparents obtenus avec l'APV conduit à un alignement des macromolécules qui entraîne une orientation au moins partielle de molécules planes comme celle du tryptophane.

Conclusion. — Cette étude préliminaire [8] que nous avons résumée très brièvement est donc appelée à des développements très fructueux. Les possibilités les plus intéressantes sont les suivantes :

— Manipulation commode des échantillons (cylindres, films) en particulier pour les études de RPE en polarisation parallèle.

— Étude de l'effet de la température jusqu'à + 100°C.

— Étude de l'influence du milieu (structure, liaison secondaire, oxygène, radicaux, etc.) sur la luminescence des molécules organiques et biologiques.

— Obtention d'échantillons partiellement orientés et études en lumière polarisée.

— Études photochimiques (éjection d'électrons, réactions photochimiques réversibles) sans variation de viscosité.

Des comparaisons utiles pourront être faites avec les résultats obtenus avec des cristaux mixtes dont la préparation fera l'objet d'une très prochaine publication.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) E. LAFFITTE, *Ann. Phys.*, 10, 1955, p. 71.
(2) G. OSTER, *Nature*, 196, 1962, p. 1089.
(3) C. F. FORSTER, *Nature*, 197, 1963, p. 1199.
(4) R. E. KELLOG et R. P. SCHWENKER, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 2860.
(5) S. CZARNECKI et M. KRYSZEWSKI, *J. Polym. Sc.*, 1, 1963, p. 3067.
(6) C. THOMSON, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 1.
(7) M. PTAK, *Thèse* (à paraître).
(8) N. TRUBLIN, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1964.

(*Laboratoire de Biophysique du Muséum National d'Histoire naturelle*, 61, *rue Buffon, Paris*, 5e.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude par diffraction électronique de couches minces de fluorure de lanthane.* Note (*) de Mme **Antoinette Bourg** et M. **Marcel Bourg**, transmise par M. Louis Néel.

Les couches minces de fluorure de lanthane ont été préalablement étudiées par diffraction des rayons X ([1]). Cependant, il nous a paru intéressant de reprendre leur étude en utilisant la diffraction électronique. En effet, la pénétration des électrons dans la matière est faible : une dizaine de plans réticulaires au maximum sont traversés. Les rayons X pénètrent beaucoup plus profondément : une épaisseur 100 fois supérieure est traversée. L'étude par diffraction électronique doit donc permettre de préciser la structure de la zone la plus superficielle des couches minces.

Appareillage et préparation. — La préparation des couches minces a été réalisée dans un évaporateur classique déjà décrit ([2]) sous un vide de l'ordre de 10^{-5} torr, sur un support de silice amorphe. Les projections ont été faites sur des supports maintenus successivement, à 25, 100, 200 et 300°C. Les couches minces ont été sorties du vide où elles ont été préparées, pour être introduites dans le diffracteur. Il n'a pas été possible de mettre en évidence une influence quelconque de l'humidité atmosphérique, quel qu'en soit le degré, sur les résultats.

Le diffracteur est un Trüb Täuber K-D 3 à électrons accélérés à 50 kV, ce qui donne une longueur d'onde associée de $\lambda = 0{,}0547$ Å. L'étude se fait en incidence rasante. D'après la relation de Bragg, la distance d de deux plans réticulaires est donnée par $d = l.\ \lambda/R$, R étant le rayon de l'anneau considéré et l la distance entre la préparation et la plaque photographique. Dans notre montage l est de 480 mm.

Couches minces projetées sur un support maintenu à 25°C. — Les diagrammes montrent quelques anneaux qui restent flous : les couches minces sont cristallisées mais formées de microcristallites ayant toutes les directions. L'identification des anneaux est difficile car ils manquent de netteté.

Couches minces projetées sur un support maintenu à 100°C. — Jusqu'à des épaisseurs d'un millier d'angströms, on trouve des couches à peu près complètement amorphes. Au-dessus apparaissent des demi-cercles qui indiquent que les couches minces sont cristallisées (*fig.* 1).

A 8 000 Å d'épaisseur, les anneaux se sectionnent et vers 10 000 Å l'accentuation très nette de certaines parties d'anneaux, montre qu'il y a des orientations préférentielles. En mesurant le diamètre des anneaux, on peut identifier les plans réticulaires {113}, {302}, {223}, {304}, {411}, {413}, {521} (*fig.* 2).

Couches minces projetées sur un support maintenu à 200°C. — Après des couches à peu près amorphes pour des épaisseurs inférieures à un millier d'angströms, on trouve des couches bien cristallisées sans orientation préférentielle jusqu'à 5 000 Å. A partir de cette épaisseur, il y a des orientations préférentielles nettes. La figure 3 représente le diagramme obtenu pour une couche de 5 200 Å d'épaisseur. On a pu identifier les plans, {002}, {111}, {113}, {302}, {221}, {223}, {411}, {413}, {332}, {225}, {415}, {521}.

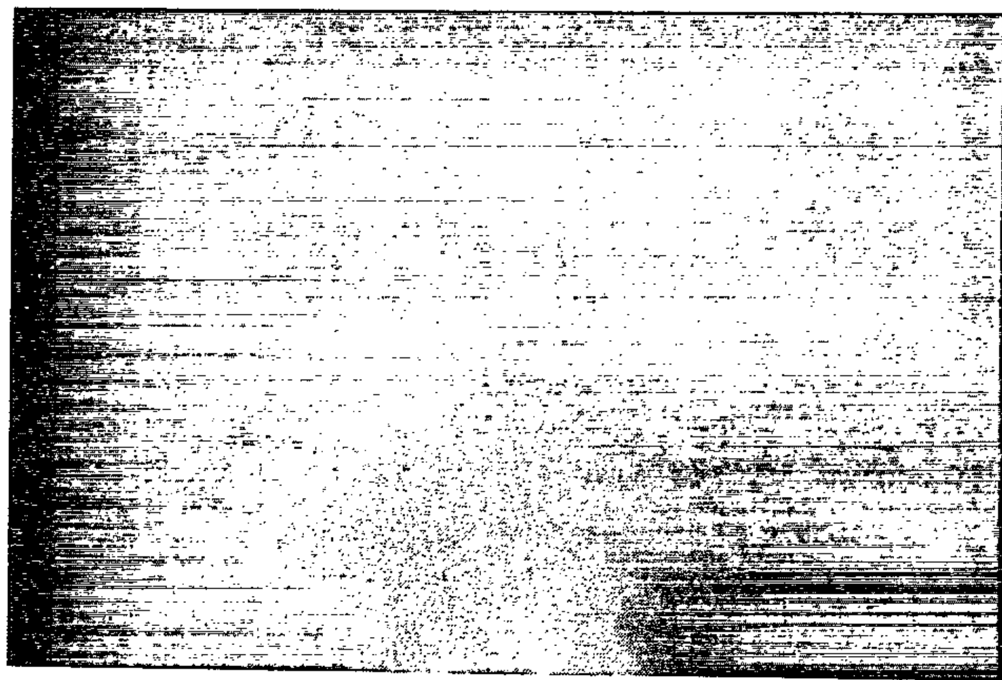


Fig. 1. — Diagramme d'une couche mince de fluorure de lanthane de 5 000 Å d'épaisseur projetée sur un support maintenu à 100°C.

Trois plans sont parallèles à la surface de la couche mince : les plans {113}, {411}, {415}.

Couches minces projetées sur un support maintenu à 300°C. — Ici encore, après des couches à peu près amorphes jusqu'à un millier d'angströms, et des couches cristallisées dans toutes les directions entre 1000 et 5 000 Å, dès qu'on atteint cette dernière épaisseur on a des diagrammes qui indiquent



Fig. 2. — Diagramme d'une couche mince de fluorure de lanthane de 10 000 Å d'épaisseur, projetée sur un support maintenu à 100°C.

de nombreuses orientations préférentielles. Sur la figure 4 qui correspond à une couche de même épaisseur que celle de la figure 3, on peut identifier les mêmes plans parallèles à la surface que pour les couches minces préparées



Fig. 3. — Diagramme d'une couche mince de fluorure de lanthane de 5 200 Å d'épaisseur, projetée sur un support maintenu à 200°C.

à 200°. On remarque seulement que les accentuations sont plus épaisses. Ceci peut indiquer que les cristallites sont plus petites ou bien que le réseau cristallin est plus fortement perturbé.

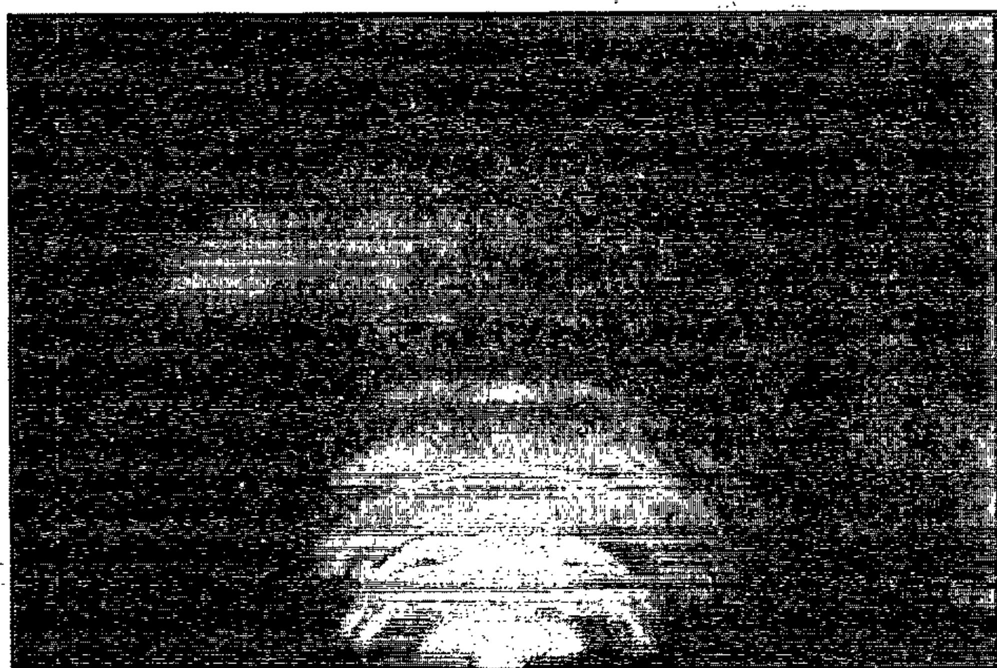


Fig. 4. — Diagramme d'une couche mince de fluorure de lanthane de 5 200 Å d'épaisseur, projetée sur un support maintenu à 300°C.

Conclusion. — Cette étude montre que les couches minces projetées sur un support maintenu à 25°, présentent toujours un certain degré de cristallisation. Lorsque la température du support, pendant la projection, est de 100, 200 ou 300°C, on trouve une zone amorphe, surmontée d'une zone cristallisée dans toutes les directions et, au-dessus, une troisième zone avec orientations préférentielles.

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par diffraction des rayons X. Les deux études se complètent l'une l'autre. En particulier, pour les couches minces projetées sur un support maintenu à 100, 200 ou 300°C, c'est la diffraction électronique qui permet de dire que la zone cristallisée avec orientations préférentielles est la zone la plus superficielle. Mais c'est l'étude par diffraction des rayons X qui montre que sous cette zone subsiste la zone cristallisée non orientée.

On aurait pu se demander si, au contact de la zone superficielle, le reste de la couche mince ne s'était pas orienté aussi. On constate que l'orientation de la zone externe n'entraîne pas d'orientation préférentielle de la zone sous-jacente.

(*) Séance du 18 janvier 1965.
(1) A. Bourg et D. Talbot (à paraître).
(2) M. Bourg, *Ann. Phys.*, 13, 1962, p. 623.

(*Laboratoire de Physique S. P. C. N. I.
de la Faculté des Sciences de Marseille.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Effet Zeeman d'une raie du spectre visible du chlorure de manganèse et magnésium*, $MnCl_2$, $2MgCl_2$, $12H_2O$. Note (*) de Mme **Annic Le Paillier-Malecot**, présentée par M. Jean Lecomte.

Cette étude par effet Zeeman, a été faite sur des monocristaux orientés et à basse température. Elle a permis de déterminer les facteurs de Landé des niveaux de base et excité.

I. Tsujikawa et L. Couture ([1]) ont étudié le spectre d'absorption optique d'un cristal de chlorure de manganèse et de magnésium de formule : $MnCl_2$, $2MgCl_2$, $12H_2O$. Nous nous sommes proposés d'étudier la décomposition par effet Zeeman transversal de la raie fine située à 23 758,4 cm^{-1} (largeur 1 cm^{-1}). Nous avons travaillé dans le 11e ordre d'un spectrographe à réseau, avec une dispersion de 2 mm/Å, et utilisé un pouvoir de résolution de 26 000. Les cristaux sont plongés dans des liquides possédant les températures de 20 ou 4,2°K. Une lampe à arc de zirconium sert de source. Un prisme de Wollaston décompose le faisceau lumineux émergent du cristal suivant ses deux polarisations. Le champ magnétique H (valeur maximum utilisée, 36 800 gauss) est produit par le grand électro-aimant de Bellevue.

Le chlorure de manganèse et de magnésium cristallise dans le système rhomboédrique ([2]) et nous désignerons son axe ternaire par A_3. A. Ferrari et L. Cavalca ([3]) ont étudié à 300°K la structure de ce sel aux rayons X; d'après ces auteurs, le groupe spatial est, très probablement, $C_{3i}^1(P\bar{3})$ et il existe deux ions Mn^{2+} dans la maille élémentaire.

Le tableau I donne la décomposition de la raie 23 758,4 cm^{-1}, aux températures de 4,2 et 20°K, pour les directions de A_3 respectivement parallèle ou perpendiculaire au champ magnétique H.

Dans ce tableau, on indique le nombre d'ondes σ et l'intensité relative I de chaque composante Zeeman, pour les deux orientations du vecteur champ électrique E. Les intensités ont été estimées d'après les enregistrements microphotométriques des plaques photographiques. Pour chacune des plaques on a pris arbitrairement la somme des intensités des raies égale à 20.

Suivant B. Bleaney et D. J. E. Ingram ([4]), puis B. Bleaney et K. W. H. Stevens ([5]), la résonance paramagnétique indique que, dans les sels hydratés, les trois doublets de Kramers provenant du niveau fondamental ^6S ne sont distants que de quelques centièmes de cm^{-1}. Dans cette étude, nous les considérerons comme confondus. De plus, B. Bleaney et K. W. H. Stevens ([5]) ont étudié le facteur de Landé du niveau ^6S, et précisé qu'il est isotrope et égal à 2,000.

TABLEAU I.

Séparation Zeeman de la raie 23 758,4 cm⁻¹ avec un champ magnétique H parallèle et perpendiculaire à A_3 à différentes températures.

		4,2° K. σ (cm⁻¹).	4,2° K. I.	20° K. σ (cm⁻¹).	20° K. I.	Fréquences des raies Zeeman.	2y.	2x.	g_x.	g_E
H // A_3	E // A_3	23 754,9	0,5	23 754,9	0,5	$\nu_0 + y - 3x$	3,2	3,4	1,9	2,0
		23 758,3	6,5	23 758,3	9	$\nu_0 + 3y - 3x$				
		23 761,3	2	23 761,6	0,5	$\nu_0 + 5y - 3x$				
	E ⊥ A_3	23 754,8	0,5	23 754,7	3	$\nu_0 + y - 3x$	3,3	3,5	1,9	2,0
		23 758,2	0,5	23 758,2	1	$\nu_0 + 3y - 3x$				
		23 761,4	10	23 761,4	6	$\nu_0 + 5y - 3x$				
H ⊥ A_3	E // A_3	23 754,9	0,5	23 754,9	3,5	$\nu_0 + y - 3x$	3,4	3,4	2,0	2,0
		23 758,2	0,5	23 758,2	1	$\nu_0 + 3y - 3x$				
		23 761,7	13	23 761,6	8,5	$\nu_0 + 5y - 3x$				
	E ⊥ A_3	23 754,9	0,5	23 754,8	2,5	$\nu_0 + y - 3x$	3,2	3,4	1,9	2,0
		23 758,2	2	23 758,2	2,5	$\nu_0 + 3y - 3x$				
		23 761,3	4	23 761,2	2	$\nu_0 + 5y - 3x$				

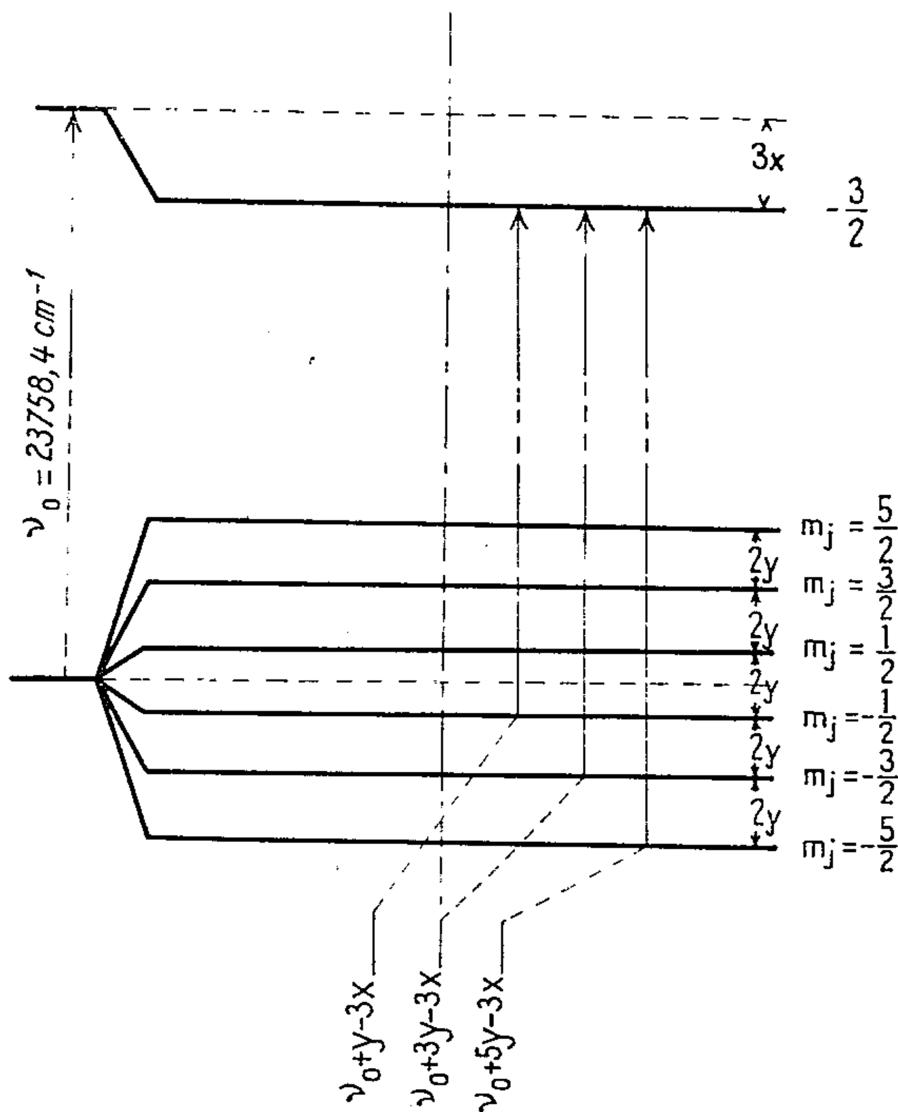


Fig. 1. — Schéma de décomposition des niveaux et spectre Zeeman.

Le tableau II donne les rapports théoriques, selon la loi de Boltzmann, des populations des sous-niveaux Zeeman du niveau fondamental, en fonction de la température et pour le champ magnétique utilisé.

TABLEAU II.

Tableau de peuplement des sous-niveaux Zeeman du niveau fondamental de Mn^{2+} : ^6S ($g = 2,0$ et $H = 36\,800$ gauss).

	Sous-niveaux.					
Peuplement	$-\frac{5}{2}$.	$-\frac{3}{2}$.	$-\frac{1}{2}$.	$\frac{1}{2}$.	$\frac{3}{2}$.	$\frac{5}{2}$.
20 °K	0,27	0,22	0,17	0,14	0,11	0,09
4,2 °K	0,67	0,22	0,08	0,02	0,01	0,00

Les faits expérimentaux peuvent s'interpréter par le schéma de décomposition de la figure 1, en se basant sur le peuplement relatif des niveaux et, pour une orientation $A_3//H$, sur les règles de sélection données par la théorie des groupes. On voit que les transitions donnant les composantes Zeeman partent des niveaux $m_j = -5/2$, $-3/2$ et $-1/2$ du niveau fondamental et aboutissent toutes à un sous-niveau $m_j = -3/2$ du niveau excité.

Si l'on désigne par $2y$ la distance de deux sous-niveaux Zeeman du niveau de base, et par $3x$ la distance du niveau excité sans champ magnétique au sous-niveau Zeeman $m_j = -3/2$, on obtient les valeurs des fréquences des raies telles qu'elles sont portées dans le bas de la figure 1 et dans le tableau I.

Il en résulte les valeurs des facteurs de Landé des niveaux de base g_B, et excité g_E, données dans le tableau I. Remarquons que la largeur des composantes Zeeman ne nous permet pas d'obtenir une grande précision sur leurs nombres d'onde; par conséquent, les valeurs de g_B et g_E sont connues seulement à $\pm$ 0,1.

Pour le niveau fondamental, on trouve $g_B = 2,0 \pm 0,1$, quelle que soit l'orientation du champ magnétique, en accord avec les résultats de résonance paramagnétique.

Pour le niveau excité, on n'observe qu'un seul sous-niveau Zeeman, et en lui attribuant la valeur de $m_j = -3/2$, on trouve que g_E, qui est isotrope, est égal à $2,0 \pm 0,1$.

(*) Séance du 4 janvier 1965.
(1) I. TSUJIKAWA et L. COUTURE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2013.
(2) B. GOSSNER, *Z. Kristall.*, 38, 1904, p. 501.
(3) A. FERRARI et L. CAVALCA, *L. Rend. Soc. Mineral. Ital.*, 3, 1946, p. 117.
(4) B. BLEANEY et D. J. E. INGRAM, *Proc. Roy. Soc.*, A, 205, 1951, p. 336.
(5) B. BLEANEY et K. W. H. STEVENS, *Rep. Progr. Phys.*, 16, 1953, p. 108.

(*Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S.,*
Bellevue, Seine-et-Oise.)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Spectres électroniques des molécules aromatiques en solution dans les paraffines. Rôle de la constante diélectrique du milieu.* Note (*) de Mlle **Andrée Ciais**, présentée par M. Alfred Kastler.

Les molécules aromatiques en solution dans les paraffines donnent des spectres dont les transitions sont décomposées en plusieurs raies fortes; les fréquences de ces raies obéissent à des lois quasi hydrogénoïdes. La pseudo-constante de Rydberg varie en raison inverse du carré de la constante diélectrique du milieu.

L'étude des transitions électroniques des cristaux purs a permis de mettre en évidence l'existence de niveaux quasi hydrogénoïdes dont les fréquences sont liées par une loi de la forme

$$\nu = A - \frac{B}{n^2}.$$

Ce résultat, établi par Gross [1] dans le cas des spectres d'absorption des cristaux minéraux et confirmé pour la luminescence par Grillot, Pesteil et Zmerli [2], a été étendu ensuite à celui des cristaux aromatiques [[3] à [6]]; en ce qui concerne ces cristaux, les spectres quasi hydrogénoïdes sont difficilement imputables à des impuretés [6] [recouvrement des niveaux correspondants dans les spectres d'émission et d'absorption, niveaux et sous-niveaux servant d'origines à la structure vibrationnelle et permettant l'interprétation de la totalité des spectres [5]].

Schpol'skii, étudiant les molécules aromatiques en solution dans les paraffines [[8], [9]], a obtenu des spectres présentant de nombreuses raies fines et montré que chaque transition est décomposée en plusieurs raies. Reprenant cette étude, L. Pesteil et M. Rabaud, pour le phénanthrène [10], et moi-même [11], pour de nombreuses molécules, avons obtenu des résultats analogues. J'ai, en outre, observé l'existence d'une structure plus fine se rattachant aux raies plus fortes déjà observées [11].

Rebane [12] a proposé d'expliquer la finesse des raies par l'effet Mössbauer.

La position des raies, enfin, a donné lieu à une tentative d'explication dans le cas du naphtalène [13], puis du phénanthrène [7]. Il a été proposé une loi quasi hydrogénoïde ainsi que le nom de transféron pour cet exciton en solution.

J'ai repris cette étude d'une façon systématique pour de nombreuses substances et comparé les résultats obtenus pour les solutions à ceux obtenus dans ce laboratoire sur les cristaux purs. Cela m'a conduite aux conclusions suivantes : Une loi quasi hydrogénoïde de la forme

$$\nu' = A' - \frac{B'}{n^2}$$

relie les fréquences des raies d'une même transition. Les constantes A' et B' relatives à la molécule en solution sont différentes des constantes A et B correspondantes relatives au cristal pur. Ces constantes ne sont pas indépendantes de celles obtenues pour les cristaux purs. En particulier, les pseudo-constantes de Rydberg B et B' doivent être dans le rapport inverse des carrés des constantes diélectriques statique ε et ε' du cristal pur et de la solution. En effet, l'expression de B en fonction de ε est de la forme

$$B = \frac{R}{\varepsilon^2}\frac{\mu}{m} \quad [(^3), (^{14})].$$

Il en résulte que, pour une même molécule (dans la mesure où μ/m est constant)

$$\frac{B_{\text{solution}}}{B_{\text{cristal}}} = \frac{B'}{B} = \left(\frac{\varepsilon_{\text{cristal}}}{\varepsilon_{\text{solution}}}\right)^2 = \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon'^2}.$$

J'ai donc été amenée à mesurer les constantes diélectriques statiques à 20°K des substances pures et des solvants purs (en raison des grandes dilutions des solutions étudiées on doit pouvoir confondre la constante diélectrique de la solution et celle du solvant pur). Le tableau I résume les résultats obtenus et montre l'égalité des rapports B'/B, d'une part, et $(\varepsilon/\varepsilon')^2$, d'autre part.

Tableau I.

	ε.	ε^2.	$\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon'}\right)^2$.	B.	B'.	$\frac{B'}{B}$.
Pentane	2,21	4,88	–	–	–	(Solvant)
Naphtalène	2,56	6,55	1,34	3816	5130	1,34
Phénanthrène	3,04	9,24	1,89	3563	6764	1,90
Acénaphtène	3,31	10,96	2,24	3700	8325	2,24
Fluorène	3,40	11,56	2,37	3502	8296	2,37

Cependant, l'exciton de la molécule en solution ne permet pas, en général, à lui seul, d'expliquer toutes les raies d'une même transition. Il arrive, en effet, qu'on trouve des raies dont les fréquences n'entrent pas dans le cadre de la loi quasi hydrogénoïde; mais alors, ces fréquences correspondent précisément à des niveaux de l'exciton du cristal pur. Ce fait est vraisemblablement dû à la présence de cristallites du soluté dans la solution cristallisée. Ces raies sont généralement faibles, elles se renforcent et leur nombre augmente avec la concentration.

Pour certaines molécules, le spectre de fluorescence de la solution débute par l'exciton de la molécule en solution; tel est le cas du phénanthrène et du fluorène dans le pentane N à 20°K (concentration 10^{-3} m/l); pour d'autres, au contraire, il apparaît d'abord, dans les mêmes conditions, l'exciton du cristal pur : c'est le cas, par exemple, du naphtalène en solution dans le pentane N. Les spectres de l'acénaphtène dans le pentane N et du

naphtalène dans l'hexane N, enfin, présentent à la fois, dans la première transition, des niveaux appartenant aux deux excitons.

Les tableaux II et III résument les résultats obtenus pour le naphtalène et pour le phénanthrène :

TABLEAU II.

Première transition du naphtalène.

Dans l'hexane N.			Cristal pur.		Dans le pentane N.			
Expérim.	Théor.	n.	Théor.	n.	Expérim. 20°K	Expérim. 77°K	Théor.	n.
31 889	31 890	7						
31 876			31 874	6				
31 796 31 788	31 792	5						
						31 780	31 780	5
31 753 31 730			31 742	4	31 755 31 749 31 730	31 743		
31 712 31 696 31 659	31 680	4						

TABLEAU III.

Première transition du phénanthrène en solution dans le pentane N *à* 20°K, *concentration* 10^{-3} m/l.

Théor.	n.	Expérim.	Théor.	n.	Expérim.
28 888	8	28 890	28 947	12	28 945
28 909	9	28 909			
28 926	10	28 924	28 964	15	28 963
28 937	11	28 937	28 994	∞	28 990

Pour le phénanthrène :

— Cristal pur : $28\,738 - 3\,563/n^2$;

— Solution : $28\,994 - 6\,764/n^2$.

L'étude comparative des spectres de fluorescence du naphtalène en solution dans le pentane N et dans l'hexane N conduit aux remarques suivantes : le spectre du naphtalène dans le pentane N débute par le niveau 4 de l'exciton du cristal pur (ce niveau apparaît également dans la première transition du deutéronaphtalène en solution dans le pentane N).

Cela explique pourquoi on avait d'abord cru à l'invariance des constantes A et B entre le cristal et la solution [(7), (13)].

Pour le naphtalène, je propose donc les formules suivantes :

— Cristal pur : $\nu = 31\,980 - 3\,816/n^2$;

— Solution pentane N : $\nu' = 31\,985 - 5\,130/n^2$;

— Solution hexane N : $\nu'' = 31\,992 - 4\,977/n^2$.

La comparaison des pseudo-constantes de Rydberg B, B′ et B″ permet de déterminer la constante diélectrique statique de l'hexane N à 20° K :

$$\frac{B''}{B'} = \frac{4\,977}{5\,130} = \left(\frac{\varepsilon_P}{\varepsilon_H}\right)^2; \qquad \frac{B''}{B} = \frac{4\,977}{3\,816} = \left(\frac{\varepsilon_N}{\varepsilon_H}\right)^2.$$

Avec $\varepsilon_P = 2{,}21$ et $\varepsilon_N = 2{,}56$, on obtient dans les deux cas $\varepsilon_H = 2{,}24$ (les valeurs respectives de ε_P et de ε_H sont données par les tables égales à 2,01 et 2,04 à la température de — 90° K).

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) E. F. Gross, *Dokl. Akad. Nauk.*, 84, 1952, p. 261 et 271.
(2) Grillot, Pesteil et Zmerli, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1794.
(3) P. Pesteil, *J. Chim. Phys.*, 59, 1961, p. 661.
(4) A. Ciais, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2741.
(5) M. Bénarroche, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1406.
(6) M. Bénarroche, A. Ciais et P. Pesteil, *J. Chim. Phys.*, 1962, p. 812.
(7) P. Pesteil, F. Laurent et J. P. Dannoy, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 953.
(8) E. V. Schpol'skii, Il'ina et Klimova, *Dokl. Akad. Nauk.*, 87, 1952, p. 935.
(9) E. V. Schpol'skii, *Soviet Phys. Uspekhi*, 3, 1960, p. 372.
(10) L. Pesteil et M. Rabaud, *J. Chim. Phys.* 1962, p. 167.
(11) A. Ciais, *J. Chim. Phys.*, 1961, p. 190.
(12) Rebane, *Optics and Spectroscopy*, 14, 1963, p. 3.
(13) A. Ciais et P. Pesteil, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 654.
(14) D. Curie, *Luminescence cristalline*, Dunod, Paris, 1960, p. 97.

(*Laboratoire de Physique P. C. B.* 1,
Faculté des Sciences de Marseille, Bouches-du-Rhône.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Un mécanisme de « stripping » double pour la réaction du tritium sur l'oxygène* 16 *en relation avec la structure de l'oxygène* 18. Note (*) de M. **Claude Maguin**, présentée par M. Francis Perrin.

Un formalisme d'interaction directe dans l'approximation de Butler-Born est appliqué à l'étude de la réaction $^{16}O\ (t, p)^{18}O$. L'emploi d'une fonction d'onde de mélange de configurations pour ^{18}O n'améliore pas les résultats; ceci suggère une interaction plus complexe pour expliquer la réaction envisagée.

Les réactions de « stripping » induites par le deuton, plus récemment par le triton et l'hélium (3 et 4) permettent en principe l'étude structurale du noyau final; nous avons utilisé le formalisme de l'interaction directe pour tenter d'interpréter les résultats expérimentaux de R. Middleton et D. J. Pullen [1] relatifs à $^{16}O\ (t, p)\ ^{18}O$.

Nous admettons que l'oxygène 18 peut être décrit, dans son état fondamental par une fonction d'onde dérivée du modèle en couches, donnée par J. P. Elliot et B. H. Flowers [2] :

$$0,89\left(1d\frac{5}{2}\right)^2 + 0,39\left(2s\frac{1}{2}\right)^2 + 0,24\left(1d\frac{5}{2}\right)^2.$$

Le potentiel d'interaction dans la voie de sortie V_{pF}, est pris sous la forme d'un potentiel de contact, résumant l'action à courte portée des forces nucléaires (*fig.* 1)

$$V_{pF} = A\left(\delta\left(\vec{R} - \vec{r}'_1\right) + \delta\left(\vec{R} - \vec{r}'_2\right)\right).$$

Ce potentiel tient compte de la symétrie sphérique autour du cœur, de l'indépendance vis-à-vis des spins, de la localisation de la réaction au voisinage du rayon nucléaire.

Nous avons développé un formalisme d'interaction directe général, basé sur le calcul de l'amplitude de transition.

$$T = \int \exp\left[i\left(\vec{k}_t\vec{r}_t + \vec{k}_i\vec{r}_i - \vec{k}_F\vec{r}_F - \vec{k}_p\vec{r}_p\right)\right]\Phi^*\left(\vec{\xi}.\vec{r}_p\vec{r}_F\vec{s}_p\vec{s}_F\right)V_{pF}\,\Phi\left(\vec{\xi}.\vec{r}_t\vec{r}_i\vec{s}_t\vec{s}_i\right)d\tau$$

comportant les approximations suivantes :

— description du mouvement par des ondes planes (approximation de Butler-Born);

— état s pur pour décrire le triton (vrai à 96 %) avec fonction radiale gaussienne :

$$\varphi_t = \frac{\gamma^3}{\left(\pi\sqrt{12}\right)^{\frac{3}{2}}}\exp\left[-\gamma^2\sum_{i<j} r_{ij}^2\right];$$

— noyau ^{16}O considéré comme un cœur saturé.

Ce formalisme général appliqué à la réaction $^{16}O(t, p)^{18}O$ conduit à une section efficace proportionnelle à une somme de quatre termes, où $\mathcal{B}(l_1 l_2 l \mathcal{L} L)$ représente l'intégrale radiale :

$$\mathcal{B} = \int dR\, dr\, R^2 r^2 \exp[-2\gamma^2(R^2 + r^2)]\, f_{l_1}^{*}(R)\, f_{l_2}^{*}(r)\, j_l(KR)\, |j_{\mathcal{L}}(4i\gamma^2 Rr)\, |j_L(Pr).$$

$$A = 0{,}304 \sum_{l l' \Omega} (-)^{\Omega} (\hat{l}.\hat{l}'.\hat{\Omega})^2 \begin{pmatrix} l & l' & \Omega \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \mathcal{B}(0\, l)\, \mathcal{B}(0\, l')\, P_{\Omega}\left[\cos(\vec{P}.\vec{K})\right];$$

$$B = 7{,}075 \sum_{l \mathcal{L} l' \mathcal{L}' \Omega} (-)^{\Omega} (\hat{l}.\hat{l}'.\hat{\mathcal{L}}.\hat{\mathcal{L}}'.\hat{\Omega})^2 \begin{pmatrix} 2 & l & \mathcal{L} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} 2 & l' & \mathcal{L}' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} l & l' & \Omega \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \mathcal{B}(2\, 2\, l\, \mathcal{L}\, l)$$

$$\times \mathcal{B}(2\, 2\, l'\, \mathcal{L}'\, l')\, P_{\Omega}\left[\cos(\vec{P}.\vec{K})\right];$$

$$C = 1{,}467 \sum_{l l' \mathcal{L}' \Omega} (-)^{\Omega} (\hat{l}.\hat{l}'.\hat{\mathcal{L}}'.\hat{\Omega})^2 \begin{pmatrix} 2 & l' & \mathcal{L}' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} l & l' & \Omega \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \mathcal{B}(0\, l)\, \mathcal{B}(2\, 2\, l'\, \mathcal{L}'\, l')\, P_{\Omega}\left[\cos(\vec{P}.\vec{K})\right];$$

$$D = 1{,}467 \sum_{l \mathcal{L} l' \Omega} (-)^{\Omega} (\hat{l}.\hat{\mathcal{L}}.\hat{l}'.\hat{\Omega})^2 \begin{pmatrix} 2 & l & \mathcal{L} \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} l & l' & \Omega \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \mathcal{B}(2\, 2\, l\, \mathcal{L}\, l)\, \mathcal{B}(0\, l')\, P_{\Omega}\left[\cos(\vec{P}.\vec{K})\right]$$

Le terme A donne la contribution relative à l'état $(2s\,1/2)^2$.

Le terme B correspond au mélange des états $(1d\,5/2)^2$ et $(1d\,3/2)^2$, notre calcul ne permettant pas de discerner entre les deux (dépendance en l et non en j).

Les termes égaux C et D sont les termes d'interférence entre les états s et d.

Les calculs numériques effectués sur ordinateur I. B. M. 1620, ont conduit aux courbes des figures 2 et 3 dans le cas du meilleur ajustement, lorsque l'indice de sommation l prend les valeurs 0 et 1 seulement.

La figure 2 montre les contributions relatives de A, B, C + D et leur somme. On constate :

— les trois termes donnent le pic à l'avant;

— les états $(s)^2$ et $(d)^2$ ont à peu près la même importance, de l'ordre de la moitié du terme d'interférence, et sont les seuls à osciller.

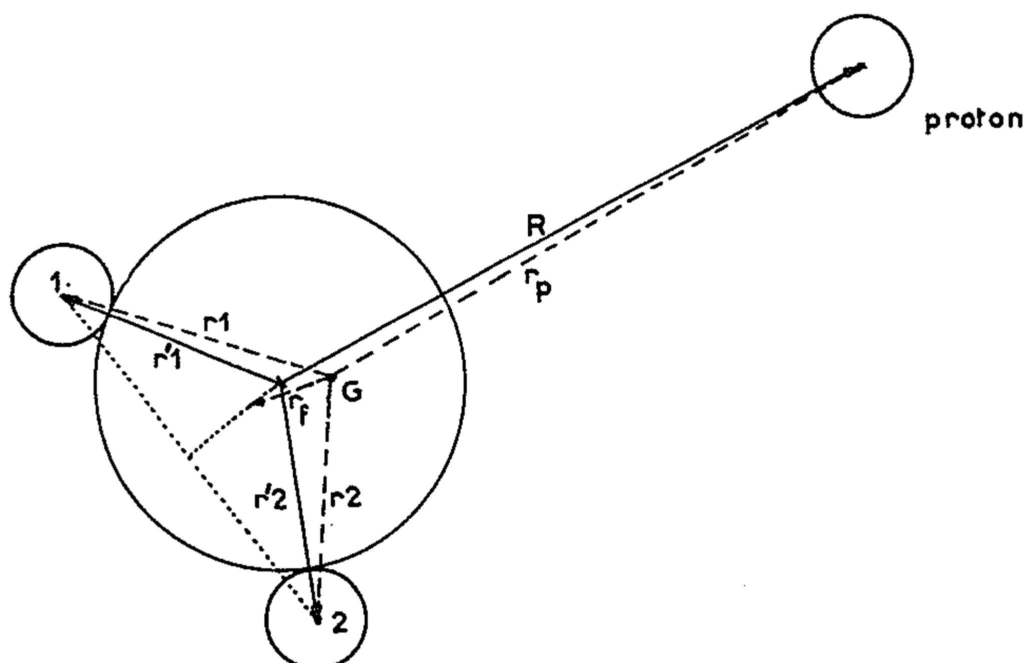


Fig. 1.

— le plus important est le terme d'interférence, sans oscillation, décroissant très vite.

La figure 3 montre les courbes $(s)^2$; $(d)^2$ et mélange, normées arbitrairement à 100 pour $\theta = 5^{\circ}$. Les meilleures semblent être $(s)^2$ et $(d)^2$ purs,

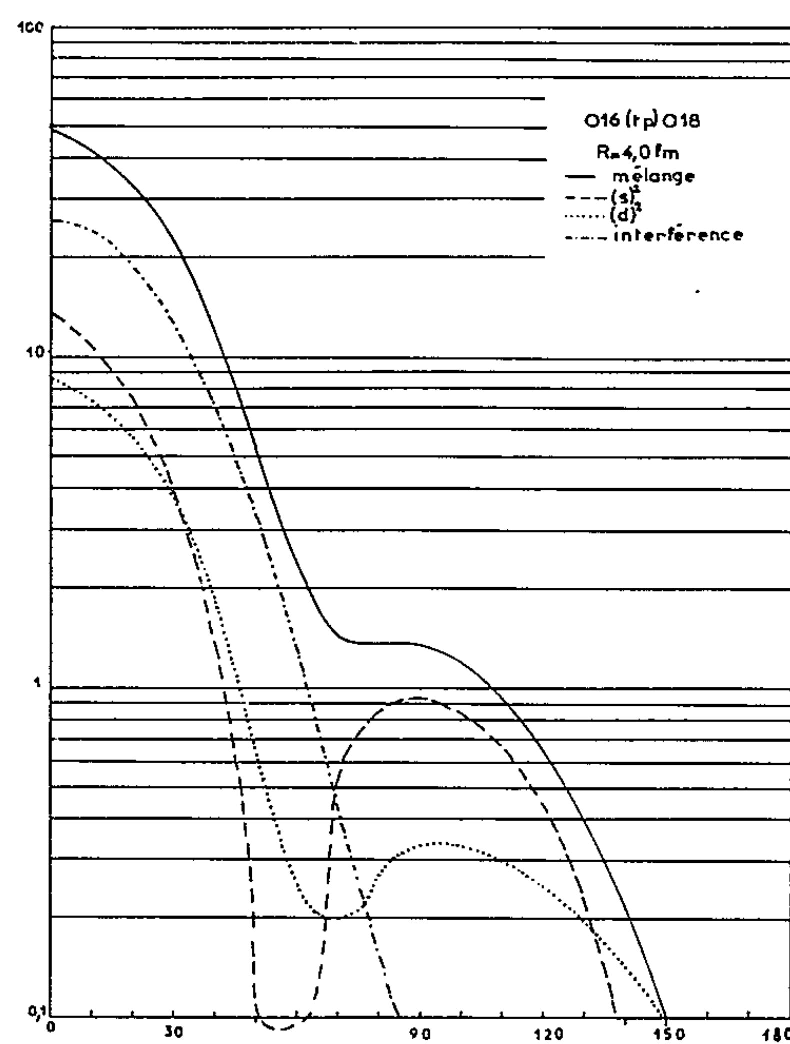


Fig. 2.

le rôle du terme d'interférence venant détruire l'oscillation vers l'arrière. La courbe se rapprochant le plus des points expérimentaux est $(s)^2$; sa

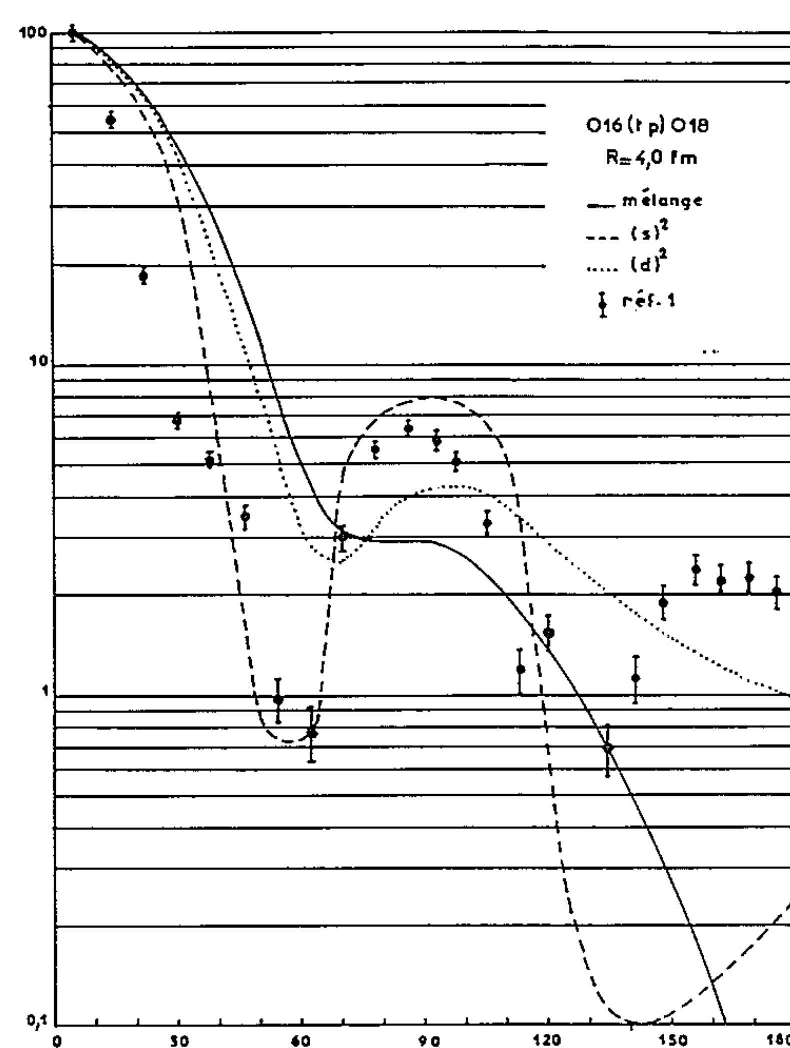


Fig. 3.

contribution relative (*fig.* 2) est beaucoup plus importante que ne le permet d'espérer le coefficient de 16 %; peut-être cela dénote-t-il une interaction préférentielle avec les neutrons dans l'état $(s)^2$.

Remarquons enfin que J. R. Rook et D. Mitra [3] ont donné un calcul en DWBA des réactions du même type. Leurs résultats sur ^{40}Ca et ^{110}Cd semblent meilleurs que les nôtres, mais ces auteurs notent leur impuissance à ajuster les points expérimentaux de $^{16}O(t, p)^{18}O$.

Il apparaît donc que l'amélioration de la description du noyau final n'apporte pas de progrès décisif, dans cette réaction du moins; de même une description plus réaliste des voies d'entrée et de sortie [ondes distordues de la référence [3]] échoue. Il semble donc nécessaire de se tourner vers le mécanisme de la réaction lui-même, et d'envisager des phénomènes peut-être plus complexes : cascade, intervention de plusieurs processus compétitifs.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) R. Middleton et D. J. Pullen, *Nucl. Phys.*, 51, 1964, p. 50, 67 et 77.
(2) J. P. Elliot et B. H. Flowers, *Proc. Roy. Soc.*, A, 232, 1955, p. 561.
(3) J. R. Rook et D. Mitra, *Nucl. Phys.*, 51, 1964, p. 96.

(*Institut de Physique nucléaire de l'Université de Lyon, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Études spectrophotométrique et polarographique des complexes* Mo^{V}*-thiocyanate.* Note (*) de Mlle **Myriam Duhameaux** et Mme **Michelle Cadiot**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les conclusions contradictoires sur l'état des composés Mo^{V}-thiocyanates proviennent de ce que la nature de Mo^{V} en solution était mal connue. En utilisant les prévisions obtenues à ce sujet dans un précédent travail, nous avons étudié systématiquement ces composés. De plus, en présence de thiocyanate, Mo^{V} peut, outre sa vague polarographique ordinaire, présenter trois autres vagues dont nous donnons la signification.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons pu prouver l'existence de trois complexes Mo^{V}-thiocyanate dénommés I, II et III. La détermination de leur constitution nécessite de savoir le degré de condensation du molybdène et le nombre d'ions SCN^{-} et H^{+} liés au Mo^{V} (ce dernier à l'état de $[MoO_2^{+}]_4$ ou, aux molécules d'eau près, $[MoO(OH)_2^{+}]_4$.

Étude de I. — Sa réaction de formation peut s'écrire



$$[Mo_4O_4(OH)_8]^{4+} + x\,SCN^{-} + r\,H^{+} \rightleftharpoons n\,I.$$

Nous avons étudié des mélanges de Mo^{V} et SCN^{-} tels que seuls I et Mo^{V} non complexé soient en présence.

Appelons C la concentration totale de Mo, α la fraction de Mo complexé, k_I et k_{M_0} les coefficients d'absorption (connus) de I et Mo^{V} non complexé à la longueur d'onde considérée; on a, dans ces conditions, pour une longueur d'onde donnée

$$k = k_I\alpha + (1-\alpha)\,k_{M_0}.$$

La loi d'action de masse s'écrit

$$K_I = \frac{\left(n\alpha\frac{C}{4}\right)^n}{(H^+)^r(SCN^-)^x(1-\alpha)\frac{C}{4}},$$

soit, en dérivée logarithmique :

$$d\log\frac{\alpha^n}{1-\alpha} + (n-1)\,d\log C - x\,d\log(SCN^-) - r\,d\log(H^+) = 0.$$

a. Détermination de n. — Elle se fait en mesurant les variations de l'absorption de solutions où C varie tandis que les concentrations (SCN^-) et (H^+) sont maintenues constantes.

L'équation précédente se réduit à

$$d\log\frac{\alpha^n}{1-\alpha} = -(n-1)\,d\log C.$$

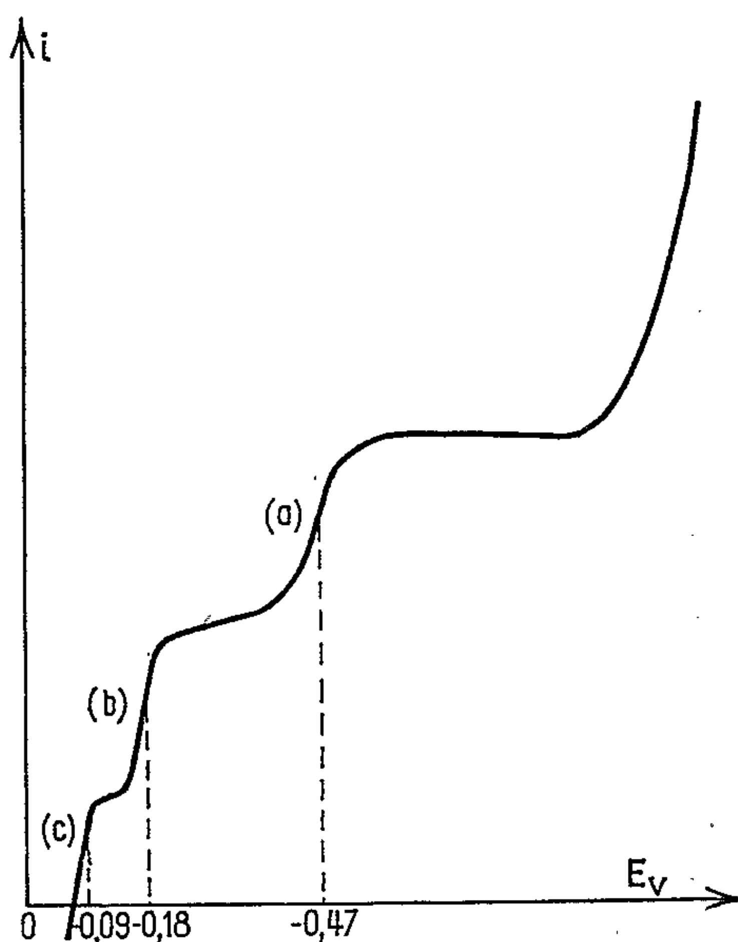
En opérant à pH compris entre 1,6 et 2,4, pour C variant de 10^{-3} à 4.10^{-3} M et (SCN^-) de 0,05 à 0,2 M, nous avons constaté que α était indépendant de C. D'où $n = 1$.

b. Nombre de H^+ *intervenant dans la réaction.* — Pour C et (SCN^-) constants, (1) se réduit à

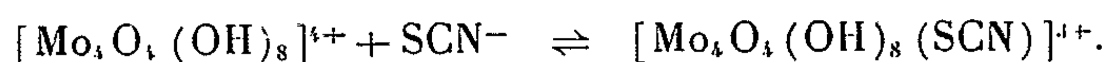
$$d \log \frac{\alpha}{1-\alpha} = r\, d \log (H^+).$$

En utilisant les mêmes solutions que ci-dessus, on trouve que α est également indépendant du pH, d'où $r = 0$.

c. Détermination de x. — Enfin, en opérant à C et pH constants, si l'on porte $\log [\alpha/(1-\alpha)]$ en fonction de log (SCN^-), on obtient une droite de pente 1, d'où $x = 1$.

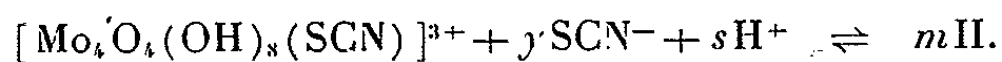


En conclusion, la réaction de formation de I est



$$[Mo_4O_4(OH)_8]^{4+} + SCN^- \rightleftharpoons [Mo_4O_4(OH)_8(SCN)]^{3+}.$$

Étude de II. — Plus riche en H^+ et SCN^- que I, il peut s'écrire



$$[Mo_4O_4(OH)_8(SCN)]^{3+} + y\,SCN^- + s\,H^+ \rightleftharpoons m\,II.$$

Par analogie avec l'étude précédente, nous avons étudié les variations de l'absorption k de mélanges ne renfermant que I et II.

Si β est la fraction de II formé, il vient

$$k = \beta k_{II} + (1-\beta) k_I.$$

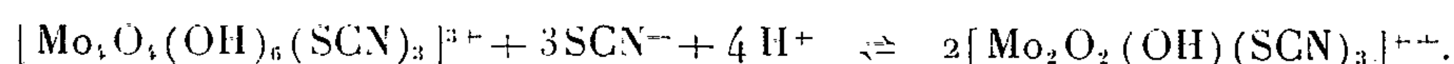
L'étude des variations de β en fonction successivement de C (SCN^-) et H^+ a donné les résultats suivants : β est indépendant de C, d'où $m = 1$, y et s sont égaux à 2.

Il a donc pour formule $[Mo_4O_4(OH)_6\ (SCN)_3]^{3+}$.

Étude de III. — Elle est faite sur des mélanges passant par le point isobestique à 493 mμ [1]. En procédant de façon identique à ci-dessus, nous avons abouti aux conclusions suivantes : le degré de condensation

du molybdène dans III est moitié de celui de II; d'autre part, 3 ions SCN^- et 4 H^+ entrent en jeu dans la formation de III à partir de II.

En conséquence, la réaction est la suivante :



$$[Mo_4O_4(OH)_6(SCN)_3]^{3+} + 3SCN^- + 4H^+ \rightleftharpoons 2[Mo_2O_2(OH)(SCN)_3]^{++}.$$

Polarographie. — Nous avons effectué les polarogrammes des solutions précédentes.

En milieu tamponné (pH compris entre 1,9 et 2,5), le Mo^V se réduit à $\sim -$ 0,70 V ([2]). Lorsque SCN^-/Mo^V varie de 0 à 10, apparaît une deuxième vague : (*a*) ($E_{1/2}$ voisin de $-$ 0,48 V) dont la hauteur croît progressivement aux dépens de la première, la somme des deux correspondant à la réduction totale de Mo^V en Mo^{III} : elle peut être attribuée au complexe I.

Lorsque SCN^-/Mo^V atteint 20, la vague du Mo^V a disparu alors que le spectre de la solution correspond au mélange 87 % de Mo^V et 13 % de I. Ceci peut s'expliquer par la nature cinétique de (*a*) : à la suite de sa disparition par réduction à l'électrode, I se reformerait rapidement à partir de ses composants et l'équilibre $Mo_V \rightleftharpoons$ I serait totalement déplacé vers la droite.

Lorsque $(H^+) = 0,1$ N, pour des rapports SCN^-/Mo^V égaux à 50 et 100, les courbes présentent deux vagues de hauteur totale correspondant à 2 F : l'une est (*a*) attribuée à I et l'autre (*b*) moins négative ($E_{1/2} \sim -$ 0,18 V) qui croît en même temps que (SCN^-) doit représenter la réduction de II.

Enfin nous avons opéré en milieu chlorhydrique 3 N.

Pour $Mo^V = 5.10^{-3}$ M et $(SCN^-) =$ M, seul III doit se former. La courbe montre en effet une vague unique (*c*) de $E_{1/2}$ voisin de $-$ 0,10 V, représentative de la réduction de III.

Lorsque SCN^-/Mo^V décroît jusqu'à 20, le spectre d'une telle solution passe par le point isobestique et comprend 39 % II + 61 % III; or, nous n'obtenons encore que (*c*), laquelle est aussi une vague cinétique.

Il faut descendre jusqu'au rapport $SCN^-/Mo^V = 10$ pour voir apparaître les trois vagues (*a*), (*b*), (*c*) traduisant la présence de I + II + III (*voir* figure), présence prévue par la spectrophotométrie.

En conclusion, l'existence des trois complexes est confirmée par la polarographie. L'existence de vagues cinétiques n'a pas permis d'évaluer d'après leur hauteur respective les concentrations réelles à l'équilibre de chacune des espèces, mais nous nous proposons de les utiliser à la détermination des constantes cinétiques à l'électrode.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

([1]) P. Souchay, M. Cadiot et M. Duhameaux, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 186.
([2]) L. Guibe et P. Souchay, *J. Chim. Phys.*, 1957, p. 684-693.

(*Laboratoire de Chimie générale II,
8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude au moyen de la microsonde de la diffusion du fer et du manganèse dans les solutions solides* FeO-MnO. Note (*) de Mme **Nelly Libanati**, MM. **Jean Philibert** et **Jack Manenc**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les coefficients de diffusion entre 800 et 1250°C dans la solution solide ont été calculés à partir des courbes concentration-distance déterminées au moyen du microanalyseur à sonde électronique. Les résultats pour les très faibles teneurs en manganèse sont en bon accord avec les mesures d'autodiffusion du fer dans FeO :

$$D = 4.10^{-4} \exp\left(-\frac{27\,000}{RT}\right).$$

Pour des teneurs croissantes en manganèse le coefficient de diffusion décroît rapidement en relation avec la concentration de lacunes, tandis que l'énergie d'activation semble augmenter. On n'observe pas d'effet Kirkendall; en effet, le réseau des anions ne subit pas de modification sensible.

Les oxydes FeO et MnO sont miscibles en toutes proportions à haute température. La solution solide serait idéale ([1]) et le manganèse s'y trouverait à l'état de Mn^{2+} ([2]). La présence de cet élément retarde la réaction de décomposition de FeO au-dessous de 570°C ([3]), ([4]). Les premiers résultats d'expériences sur la diffusion dans cette solution solide sont exposés ci-dessous.

Méthode expérimentale. — Des couples de diffusion ont été obtenus à partir d'échantillons frittés sous pression en présence de fer. Nous avons utilisé des couples FeO-MnO et des couples « incrémentaux » ainsi composés : 0/10 %, 10/20 %, ..., 90/100 % de MnO.

Les poudres de départ sont du fer, du Fe_2O_3 et du Mn_2O_3. Ce dernier oxyde provient de la calcination, à 850°C dans l'air, de l'oxalate de manganèse. Les solutions solides très riches en manganèse sont préparées à partir d'une poudre de MnO obtenue par la décomposition du carbonate de manganèse. La grosseur des grains cristallins, après frittage, varie de 35 μ pour FeO à 5 μ pour MnO. Le taux de porosité est inférieur à 1 %.

Avant l'assemblage des couples de diffusion, chaque partie est homogénéisée à haute température sous vide; la composition est vérifiée par la mesure du paramètre de la maille. Le soudage des couples, suivant des faces préalablement polies, est effectué sous faible pression (2 bars) entre 700 et 800°C, pendant 2 h. Cette dernière température est nécessaire pour les couples formés d'oxydes mixtes très riches en manganèse, puisque comme nous le verrons, le coefficient de diffusion a alors une valeur relativement faible. On s'arrange dans tous les cas pour que la zone de diffusion qui se produit durant ce soudage ait une épaisseur inférieure à 5 % environ de la zone de diffusion utilisée pour la mesure. Les recuits de diffusion sont opérés en atmosphère confinée au-dessous de 950°C et sous vide dynamique au-dessus de cette température. Au terme du traitement le couple est refroidi rapidement dans un courant d'air violent.

La forme des couples permet de considérer le phénomène de diffusion comme unidirectionnel; nous avons utilisé le microanalyseur à sonde électronique pour analyser la zone de diffusion point par point en la

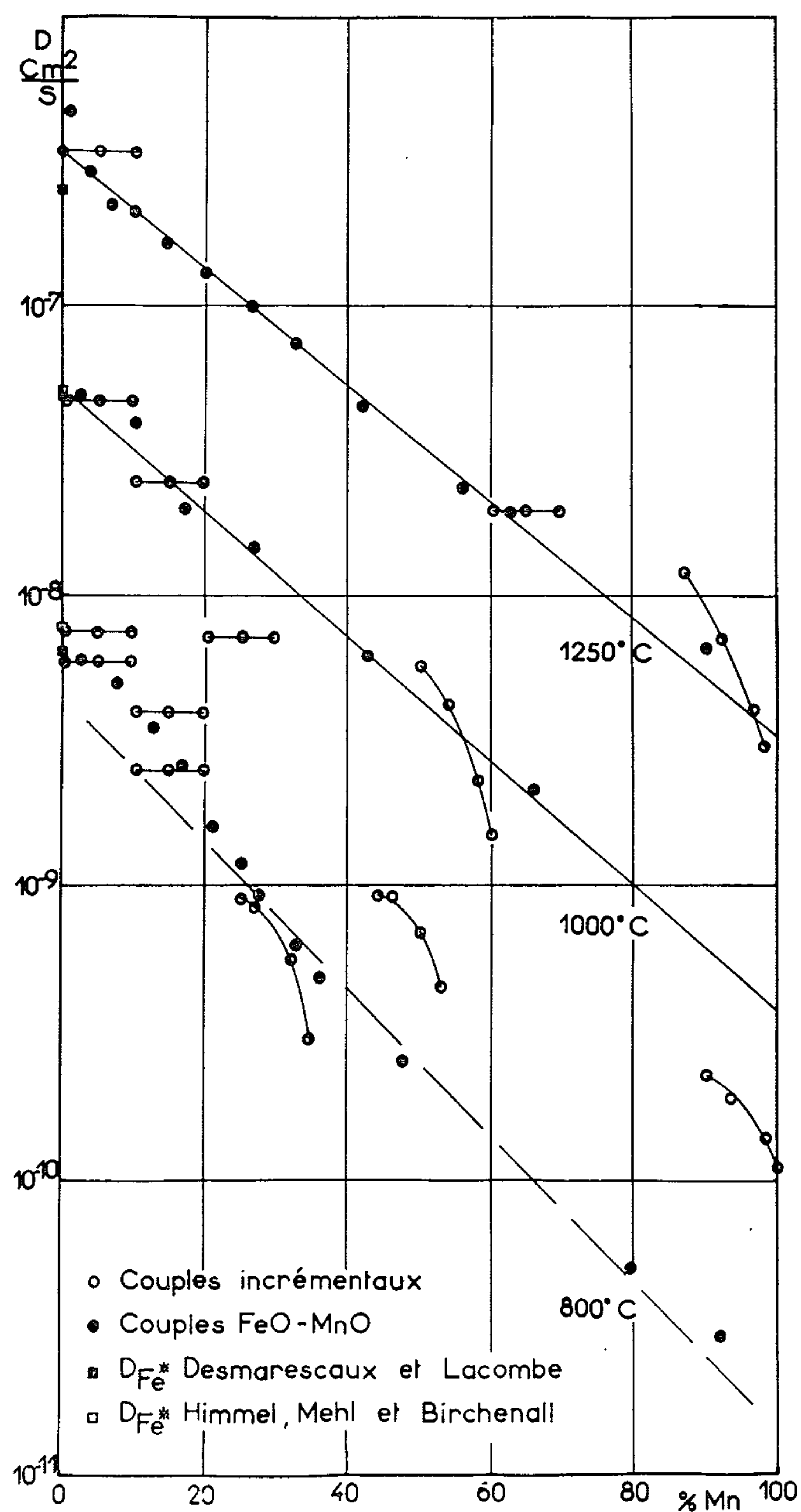


Fig. 1.

traversant perpendiculairement à l'interface initial; celui-ci est repérable sur les bords du couple.

Résultats. — On observe dans les couples FeO/MnO que les courbes de la concentration du manganèse ou du fer en fonction de la distance sont dissymétriques par rapport à l'interface. Les coefficients de diffusion

dépendent donc de la concentration. On les calcule alors par la méthode de Boltzmann-Matano. Mais il est nécessaire de compléter les résultats ainsi obtenus par la méthode de Hall qui s'applique avec une bonne précision aux extrémités de la zone de diffusion.

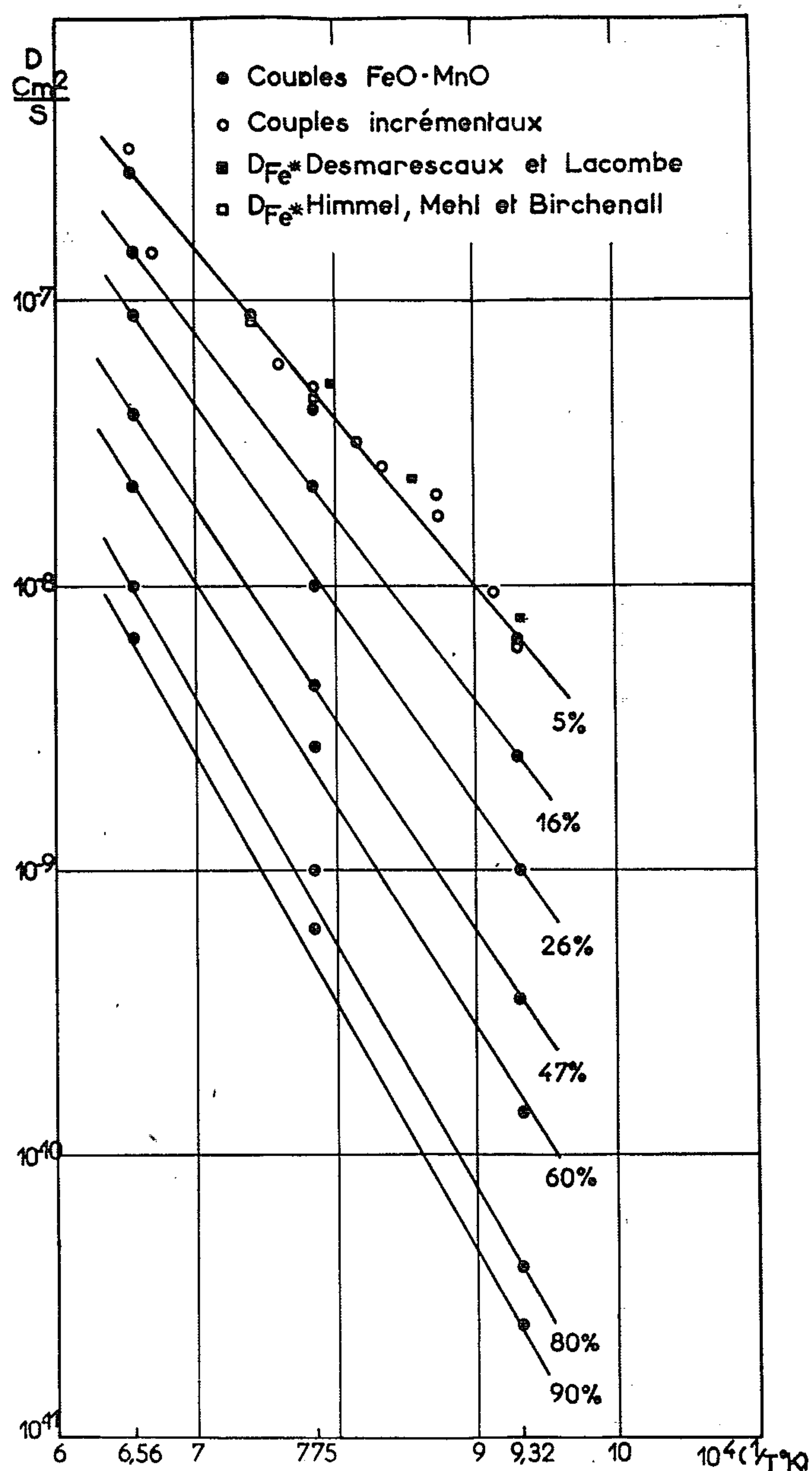


Fig. 2.

Cependant, les coefficients D, lorsqu'ils sont déterminés à partir de couples « incrémentaux » après diffusion à haute température et pour les concentrations riches en fer, ne semblent pas dépendre de la concentration : les courbes de diffusion sont alors symétriques par rapport à l'interface.

Les valeurs du coefficient de diffusion D déterminées pour différentes températures et à partir de couples FeO/MnO ou de couples « incrémentaux » sont rassemblées sur la figure 1. On remarque que la valeur mentionnée pour le couple 0/10 % ou extrapolée à partir des points des couples 0/100 % est très voisine de celle qui a été obtenue par d'autres auteurs pour le coefficient d'autodiffusion du fer dans le protoxyde $Fe_{0,93}O$ [(5), (6)].

L'énergie d'activation a été calculée en portant le logarithme de D en fonction de 1/T inverse de la température absolue (*fig.* 2). Dans le cas du couple 0/10 % MnO, nous avons utilisé les valeurs de D correspondant à 10 températures différentes, ce qui conduit à une valeur de l'énergie d'activation de 27 000 cal/mole. Cette valeur est en bon accord avec celle qui a été trouvée par les auteurs précédemment cités pour l'autodiffusion du fer dans FeO. Les points déduits des mesures effectuées avec les couples FeO/MnO pour plusieurs concentrations en manganèse sont aussi portés sur la figure 2. Il semble que l'énergie d'activation croisse en fonction de la concentration.

Ces résultats préliminaires montrent que le microanalyseur à sonde électronique se prête à la détermination des coefficients de diffusion dans les oxydes mixtes.

L'interprétation doit tenir compte des particularités de la structure du système. Les ions métalliques se déplacent par échange avec les lacunes sur des sites qui sont les interstices octaédriques du réseau d'oxygène. Celui-ci est fixe, aussi ne peut-il pas y avoir d'effet Kirkendall. C'est bien ce que montre l'expérience puisque l'interface repéré coïncide avec le plan de Matano.

On peut donc calculer indépendamment les coefficients de diffusion du fer et du manganèse et l'on constate qu'ils sont très peu différents. Cependant le système est équivalent à un système pseudo-ternaire Fe-Mn-lacunes. Il serait donc nécessaire de connaître la concentration en lacunes afin d'analyser plus à fond les résultats.

Enfin, il semble qu'il y ait une corrélation entre la variation du coefficient D et l'écart à la loi de Végard du paramètre en fonction de la concentration en manganèse, donc du nombre de lacunes cationiques. Ainsi le coefficient D est-il divisé par 10 lorsque cet écart est lui-même divisé par 10 environ.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) P. K. Foster et A. J. F. Welch, *Trans. Faraday Soc.*, 1956, p. 1626.
(2) C. Gleitzer, *Thèse Université*, Nancy, 1959.
(3) J. Bénard, *Thèse* n° 2743, Paris, 1939.
(4) R. Collongues, R. Sifferlen et G. Chaudron, *Rev. Mét. Mém.*, 50, 1953, p. 727.
(5) L. Himmel, R. F. Mehl et C. E. Birchenall, *J. Metals*, 5, 1953, p. 827.
(6) P. Desmarescaux et P. Lacombe, *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 60, n° 12, 1963, p. 899.

(*I. R. S. I. D.*, 185, *rue du Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise*,)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Évolution des effets catalytiques des traces de cendres au cours de la combustion du graphite.* Note (*) de MM. **Claude Heuchamps, Xavier Duval** et **Maurice Letort**, présentée par M. Georges Chaudron.

Bien que les graphites examinés ne contiennent initialement que quelques parties par million d'impuretés minérales, l'énergie d'activation d'Arrhenius E et le rapport CO/CO_2 diminuent simultanément et de façon importante à mesure que les cendres s'accumulent en surface au cours de la combustion. Ces variations sont interprétées en admettant la coexistence de deux réactions : combustion pure et combustion catalysée par les cendres, pour lesquelles E serait égal à 62 et 36 kcal respectivement.

Au cours de la combustion du graphite, les impuretés minérales qu'il contient se rassemblent progressivement sur la surface restante de l'échantillon. Wicke ([1]) a suggéré que cette accumulation pourrait expliquer la variation observée du rapport CO/CO_2 en cours de combustion, les cendres catalysant l'oxydation secondaire de CO en CO_2 par l'oxygène résiduel de l'air comburant. Bien que certains éléments comme Pd, qui ne sont pas des constituants habituels des cendres, conservent une grande efficacité à l'égard de cette oxydation secondaire jusqu'à des teneurs minimes ([2]), la preuve a été faite directement ([4]) en particulier dans notre laboratoire [([3]), ([2])] qu'en réalité ces cendres interviennent *directement sur la combustion du carbone lui-même.*

L'objet de la présente Note est de montrer :

1° qu'au cours de la combustion dans l'air de graphites de très haute pureté, deux grandeurs cinétiques essentielles : l'énergie d'activation E de l'équation d'Arrhenius et le rapport CO/CO_2 diminuent *simultanément* et dans des proportions importantes *à mesure* que les cendres s'accumulent en surface de l'échantillon;

2° que ces variations peuvent être interprétées en admettant la coexistence de deux réactions : combustion pure et combustion catalysée par les cendres, cette dernière, négligeable au début de la combustion, prenant progressivement de l'importance à mesure que le taux de réaction augmente.

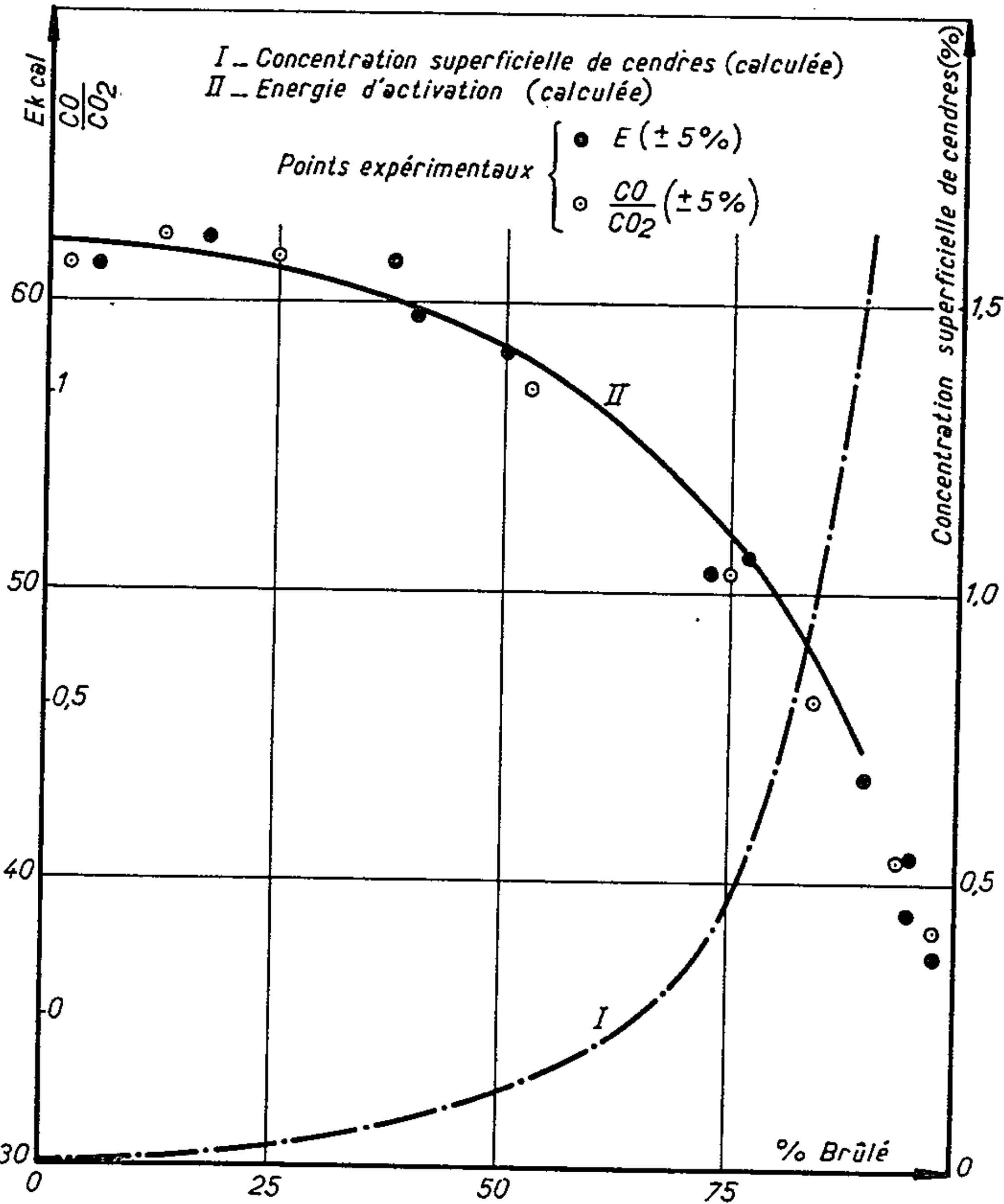
La figure se rapporte à la combustion à 637°C ($\pm$ 1°) dans l'air, suivant un mode opératoire qui a été maintes fois décrit par nous [*cf.* ([5])] de graphite pour usage spectrographique (lot NC) en grains de l'ordre de 420 μ (ASTM 30-60) contenant des traces (non dosées mais inférieures à 5.10^{-6}) de fer, cuivre et sodium. Compte tenu de l'influence de traces de vapeur d'eau dans l'air comburant ([5]), ces expériences ont été faites dans l'air rigoureusement débarrassé de vapeur d'eau (moins de 1.10^{-6}) suivant un mode opératoire qui a été décrit [([5]), ([6])].

La figure montre que E passe continûment de 62 à 37 kcal et le rapport CO/CO_2 de 1,25 à 0,14 lorsque la fraction consumée du graphite croît de 17 à 98 %. Deux autres graphites à moins de 5.10^{-6} d'impuretés,

l'un de type Acheson (lot P), l'autre provenant de la dissociation du carbure de silicium (lot SiC), ont permis de tracer des courbes analogues que résument les valeurs suivantes :

Désignation du graphite...	10 % de brûlé. P.	10 % de brûlé. NC (cf. *fig.*)	10 % de brûlé. SiC.	65 % de brûlé. P.	65 % de brûlé. NC (cf. *fig.*)	65 % de brûlé. SiC.	98 % de brûlé. P.	98 % de brûlé. NC (cf. *fig.*)
E (kcal)........	61	62	59	50	55	47	39	37
$\frac{CO}{CO_2}$............	1,3	1,25	1,1	0,65	0,92	0,55	0,11	0,14

Il n'est pas surprenant que les valeurs soient différentes pour ces trois qualités de graphite, leur teneur en impuretés et la nature de celles-ci n'étant pas les mêmes; mais ces valeurs sont du même ordre de grandeur et elles évoluent dans le même sens.



La courbe I, et par voie de conséquence la courbe II sont interrompues à un taux de réaction de 90 %; en effet, au-delà de cette limite, il n'est plus possible de mesurer, avec une précision suffisante, la surface développée du graphite résiduel.

Alors que les expérimentateurs utilisaient des graphites à quelques millièmes en poids de cendres, les valeurs mesurées pour E et CO/CO_2 étaient variables mais, ordinairement, voisines de 40 kcal et de 0 à 0,25 respectivement. Ce sont précisément des valeurs de cet ordre que nous trouvons lorsque l'échantillon, en fin de combustion, est notablement

souillé de cendres et tout au long de la combustion du graphite SiC ($E = 40$ kcal; $CO/CO_2 = 0{,}25$) avant que nous l'ayons purifié par chauffage à 2 700°C. Ces remarques sont en faveur de l'hypothèse qu'une catalyse par les cendres interviendrait dans la réaction globale.

D'autre part, la coexistence de deux mécanismes agissant simultanément ressort de la comparaison entre les valeurs expérimentales et la courbe en trait plein de la figure. Cette courbe théorique est basée sur les hypothèses suivantes.

On suppose que le graphite contient initialement 1.10^{-6} d'impuretés en poids; d'où il est facile de calculer la courbe en traits discontinus qui représente la teneur *superficielle* en cendres du graphite résiduel. La corrélation entre cette courbe et les variations en cours de combustion de E et du rapport CO/CO_2 est frappante. D'autre part, on admet l'existence d'une combustion pure pour laquelle $E = 62$ kcal (valeur effectivement mesurée en début d'expérience) et d'une combustion catalysée pour laquelle E serait 36 kcal; Amariglio [2] a justifié *a posteriori* cette dernière valeur en montrant que l'énergie d'activation de la combustion catalysée, peu sensible à la nature des impuretés, est comprise entre 35 et 42 kcal pour huit catalyseurs différents.

Ces hypothèses étant faites, la courbe calculée coïncide, comme le montre la figure, avec les valeurs expérimentales E, en attribuant à la combustion catalysée une vitesse 100 fois plus grande à 900°K que celle de la combustion pure. L'ordre de grandeur de ce facteur (qui est inversement proportionnel à la teneur initiale en impuretés et caractéristique de leur activité catalytique) est en bon accord avec des mesures directes effectuées indépendamment [(3), (2)].

Malgré la grande différence entre les énergies d'activation des deux réactions invoquées, la vitesse de combustion (masse de carbone gazéifiée dans un temps donné) reste proportionnelle, dans les limites des erreurs expérimentales, à la surface développée de l'échantillon comme on l'a montré dans notre laboratoire [(6), (7)]. La diminution de l'énergie d'activation au cours de la combustion est donc compensée par une diminution concomitante du facteur préexponentiel de l'équation d'Arrhenius. C'est un fait fréquemment observé en catalyse hétérogène (8); dans le cas présent, sa justification théorique est facile (3).

On ne saurait trop insister pour finir sur le caractère extrêmement sensible de l'influence des impuretés minérales; non seulement les graphites étudiés sont initialement de haute pureté mais leur teneur *pondérale* en cendres reste minime (10^{-5} environ) même lorsque l'échantillon est consumé à 90 %.

Jointes à l'effet antérieurement démontré dans notre laboratoire [(5), (6)] des traces de vapeur d'eau de l'air comburant, nos observations expliquent la non-reproductibilité des mesures qui était de règle à l'époque récente où la pureté des graphites utilisés (quelques millièmes de cendres), bien

que jugée excellente, n'était pas suffisante pour que la combustion, *dès son début*, ait été exempte d'effets catalytiques. La mesure (du moins entre 600 et 650°C) d'une énergie d'activation de 62 kcal ou d'un rapport CO/CO_2 de 1,3 constituent des critères tels que toute valeur mesurée inférieure doit faire soupçonner l'intervention d'un effet de cendres dans la réaction.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) E. WICKE, *Journées de la combustion des combustibles solides et pulvérisés*, Institut Français des Combustibles et de l'Énergie, I, 1957, p. 81.

(2) H. AMARIGLIO, *Thèse*, Nancy, 1962.

(3) C. HEUCHAMPS, *Thèse*, Nancy, 1960.

(4) H. HERING, S. KERAUDY, F. M. LANG et S. MAY, *Proc. of the 4th Conference on Carbon*, Pergamon Press, 1960, p. 114.

(5) G. HOYNANT, F. COLLART, X. DUVAL et M. LETORT, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2889; *C. R. XXXIe Congrès international de Chimie industrielle*, Liège, 1, 1958, p. 474.

(6) G. HOYNANT, *Thèse*, Nancy, 1959.

(7) G. HOYNANT, X. DUVAL et M. LETORT, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2827.

(8) E. CREMER, *Advances in Catalysis*, Academic Press, VII, 1955, p. 75.

(Centre d'Études et recherches des Charbonnages de France, 35, rue Saint-Dominique, Paris, 7e et Faculté des Sciences de Nancy.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise au point d'un appareil de mesure des conductivités thermiques des solides en régime permanent par emploi des effets Peltier et Joule.* Note (*) de MM. **Édouard Calvet**, **Jean-Pierre Bros** et Mlle **Hélène Pinelli**, présentée par M. Georges Champetier.

Le calcul d'une conductivité thermique s'obtient, en régime permanent, par la connaissance du gradient de température produit par un flux Φ donné traversant un échantillon E. Récemment, nous avons pensé utiliser l'effet Peltier, pour maintenir uniformes les lignes de flux traversant E, sans qu'il soit nécessaire d'entourer E d'un anneau de garde.

1. Intérêt de l'effet Peltier dans la mesure de λ. — L'effet Peltier permet de créer un flux de chaleur positif ou négatif suivant le sens du courant traversant des semi-conducteurs. Considérons un échantillon E à faces planes et parallèles S_1 et S_2. Si nous produisons sur ces faces S_1 et S_2 respectivement les puissances W et — W, l'échantillon E est traversé par un flux Φ, perpendiculaire à ses faces : les plans parallèles aux faces sont isothermes; le plan médian reste à la température T_0, quelle que soit la valeur de W. T_0, température moyenne de E en cours d'expérience, est aussi sa température réelle en l'absence de tout effet thermique. Nous réalisons un système parfaitement symétrique et, la température moyenne de E et celle de l'enceinte étant identiques, nous annulons les pertes latérales par convection et rayonnement.

En prenant pour base cette théorie, nous avons réalisé l'appareil représenté par le schéma suivant (*fig.*).

2. Description de l'appareil. — Cet appareil [1] se compose de deux piles thermoélectriques p_1 et p_2 à semi-conducteurs et noyaux de cuivre massif n_1 et n_2; p_1 et p_2 ont été choisies aussi semblables que possible, tant du point de vue électrique que thermique. Elles sont en étroit contact thermique avec leur bloc respectif b_1, b_2, disposé verticalement et coaxialement dans l'enceinte de cuivre u; blocs et enceinte ont été cannelés pour réaliser de bons contacts thermiques $b_1 - u$ et $b_2 - u$. b_1 peut glisser à frottement doux dans u, en l'abaissant, s'_1 — extrémité inférieure du noyau n_1 — vient s'appliquer sur s'_2 — extrémité supérieure du noyau n_2.

Un groupe d'enceintes m_1, m_2, m_3, et une résistance thermorégulée entourant l'enceinte externe réalisent une excellente régulation thermique.

L'échantillon E, disque de faible épaisseur à faces planes et parallèles S_1, S_2, est disposé entre les extrémités s'_1 et s'_2 des noyaux.

3. Principe de la mesure de λ. — A. *Création d'un flux* Φ. — *a. Emploi de l'effet Peltier.* — Faisons passer dans les deux piles montées en différentiel un courant i, suffisamment faible pour rendre négligeable

l'effet Joule devant l'effet Peltier, chauffant le noyau n_1 par exemple; la puissance calorifique produite au niveau des n couples de semi-conducteurs entourant n_1 est

$$W_1 = n\pi i,$$

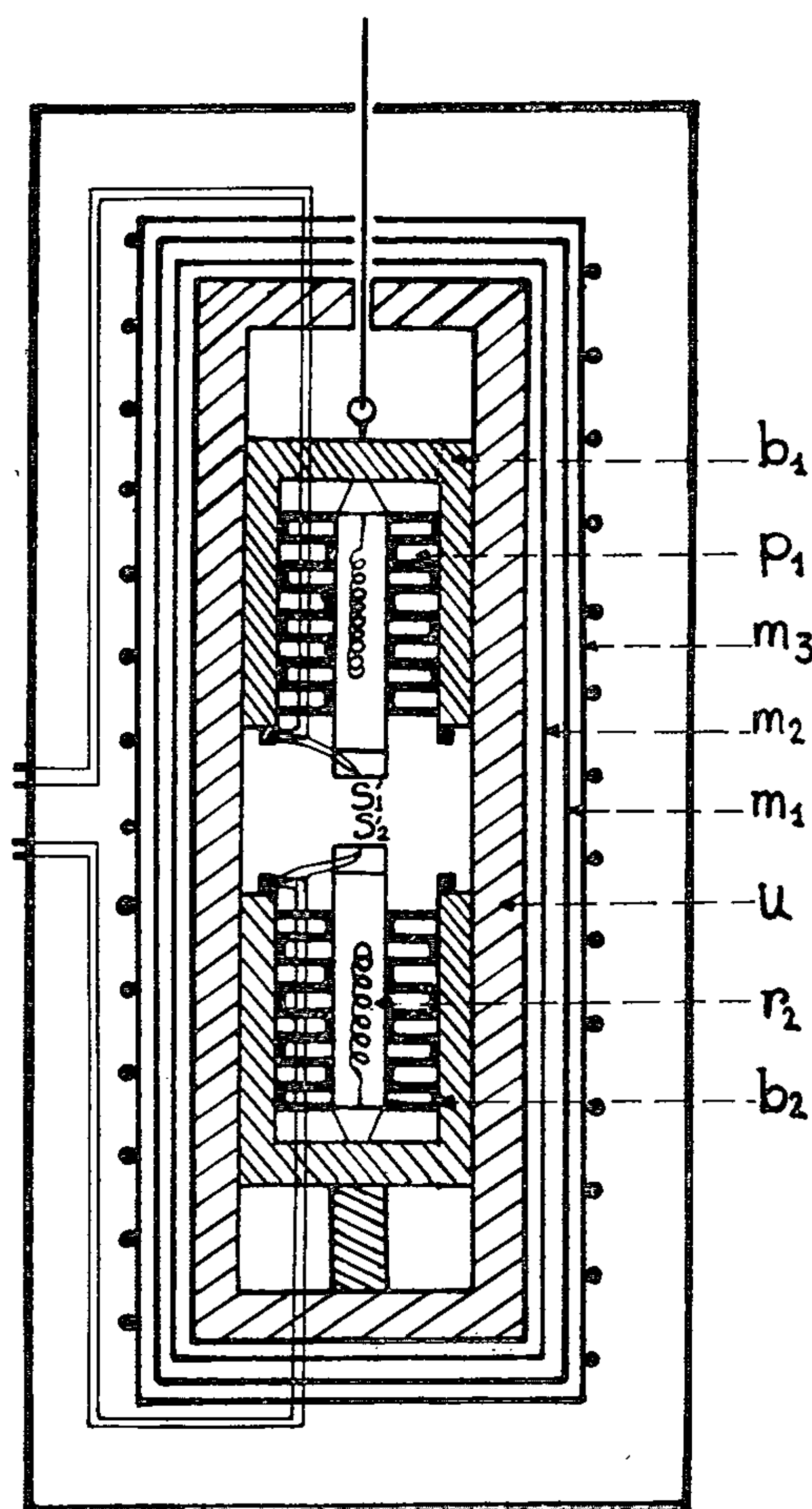
π étant le coefficient Peltier de chaque couple. Une fraction seulement de W_1 est transmise à E; soit W cette puissance :

$$W = kn\pi i \qquad (k < 1).$$

Nous démontrerions de même que la puissance — W est transmise à E à travers S_2. E est alors traversé par le flux :

$$\Phi = 2W = 2kn\pi i = Ki,$$

K est déterminé par étalonnage de l'appareil par effet Joule; à cet effet nous avons percé les noyaux n_1 et n_2 pour y introduire les résistances r_1 et r_2.



b. Emploi de l'effet Joule. — Faisons passer un courant i à travers la résistance r_2 : un flux Φ traverse l'échantillon E et se dissipe dans la pile p_1, étalonnée par effet Joule; p_1 joue le rôle d'un fluxmètre thermique et nous permet de mesurer Φ.

Dans ce cas les pertes latérales ne sont pas compensées, puisque la température de l'échantillon est toujours supérieure à la température ambiante : cette méthode n'est acceptable que pour les échantillons de faible épaisseur.

B. *Mesure de* θ, *différence de température entre les faces* S_1 *et* S_2 *de l'échantillon* E. — Des thermocouples soudés sur les extrémités s'_1 et s'_2 des noyaux permettent de mesurer θ', différence de température entre ces faces. Or, θ' est différent de θ; tout se passe comme si s'_1 et s'_2 étaient séparées par une lame de résistance thermique R :

$$R = \frac{e}{S\lambda} + R_c,$$

R_c représente la somme des deux résistances de contact de l'échantillon avec les extrémités des noyaux :

$$\Phi = \frac{\theta'}{R} = \frac{\theta'}{\frac{e}{S\lambda} + R_c},$$

S étant la surface de l'échantillon et e son épaisseur.

Pour tenir compte de R_c, nous utilisons, pour une même substance, des échantillons de différentes épaisseurs, les résistances de contact étant reproductibles dans les mêmes conditions opératoires. Faisons passer un même flux Φ à travers chacun des échantillons et mesurons la différence de température θ' entre s'_1 et s'_2 :

$$\theta' = \frac{\Phi e}{S\lambda} + \Phi R_c,$$

θ' est une fonction linéaire de e; la droite $\theta'(e)$ a pour pente :

$$\alpha = \frac{\Phi}{S\lambda},$$

par suite :

$$\lambda = \frac{\Phi}{S\alpha}.$$

Nota. — Ces corrections deviennent inutiles pour les bons isolants thermiques, comme le plexiglas, car R_c devient négligeable devant la résistance thermique de l'échantillon. La conductivité thermique de ces corps est donnée par la formule suivante :

$$\lambda = \frac{\Phi e}{S\theta'}.$$

4. Mesure de la conductivité thermique du plexiglas. — Nous avons mesuré ainsi la conductivité thermique du plexiglas et trouvé qu'elle était de $4,7.10^{-4}$ cal.s^{-1}.cm^{-1}.°C^{-1}, à 5 % près, à 35°C.

Nous poursuivons une étude systématique de notre appareil pour améliorer la précision des résultats obtenus.

5. Conclusion. — Nous étudions la conductivité thermique de certains solides à l'aide des deux méthodes énoncées ci-dessus. Dès à présent, celle basée sur l'effet Peltier paraît plus rigoureuse.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie, applications physicochimiques et biologiques*, Masson et Cie, Paris, 1956, p. 140-143.

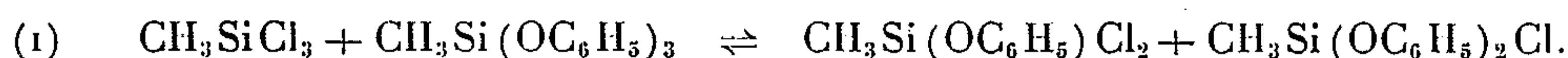
(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse, 26, rue du 141e R. I. A., Marseille, 3e.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Équilibres dans les réactions d'échange entre les méthylphénoxylilanes et les méthylchlorosilanes.* Note (*) de MM. **Guy Zaïtoun** et **Mihailo S. Jacovic**, présentée par M. Georges Champetier.

La chromatographie gaz-liquide a été utilisée pour étudier la réaction d'échange entre composés comportant le groupe monométhylsilyle.

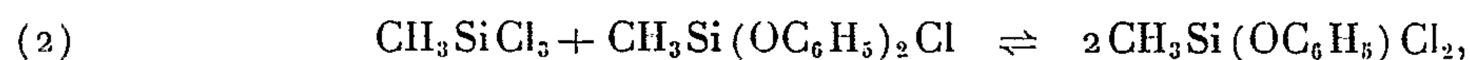
Dans une Note précédente ([1]), nous avions décrit une méthode permettant d'étudier, par chromatographie gaz-liquide, des réactions d'échange entre les méthylphénoxysilanes et les méthylchlorosilanes. Elle avait alors été appliquée à l'étude des réactions entre composés contenant les groupes diméthylsilyle et triméthylsilyle. En vue de tirer des conclusions plus générales sur ces réactions d'échange, nous avons étendu notre étude à des composés comportant le groupe monométhylsilyle.

Réaction d'échange entre monométhyltrichlorosilane et monométhyltriphénoxysilane. — La réaction peut s'écrire

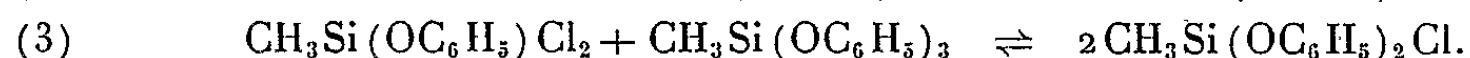


$$(1)\quad CH_3SiCl_3 + CH_3Si(OC_6H_5)_3 \rightleftharpoons CH_3Si(OC_6H_5)Cl_2 + CH_3Si(OC_6H_5)_2Cl.$$

Elle aboutit à des composés à la fois phénoxylés et chlorés, qui peuvent donner lieu à de nouvelles réactions



$$(2)\quad CH_3SiCl_3 + CH_3Si(OC_6H_5)_2Cl \rightleftharpoons 2\,CH_3Si(OC_6H_5)Cl_2,$$



$$(3)\quad CH_3Si(OC_6H_5)Cl_2 + CH_3Si(OC_6H_5)_3 \rightleftharpoons 2\,CH_3Si(OC_6H_5)_2Cl.$$

Les quatre constituants du système en équilibre (1) sont en effet obtenus par dismutation du monométhyldiphénoxymonochlorosilane (tableaux I et II).

TABLEAU I.

	Quantités molaires relatives au départ.			Rapport $CH_3Si:OC_6H_5:Cl$ au départ.
	CH_3SiCl_3.	$CH_3Si(OC_6H_5)_2Cl$.	$CH_3Si(OC_6H_5)_3$.	
Essai *a*........	1,014	Néant	1,986	1:1,986:1,014
» *b*........	Néant	Corps pur	Néant	1:2:1
» *c*........	»	» »	»	1:2:1

TABLEAU II.

	Quantités molaires relatives après réaction.				Constantes d'équilibre.	
	CH_3SiCl_3.	$CH_3Si(OC_6H_5)Cl_2$.	$CH_3Si(OC_6H_5)_2Cl$.	$CH_3Si(OC_6H_5)_3$.	K_1.	K_2.
Essai *a*...	0,0758	0,485	1,668	0,771	0,0722	0,538
» *b*...	0,0936	0,546	1,650	0,709	0,0737	0,518
» *c*...	0,136	0,622	1,713	0,529	0,0675	0,602

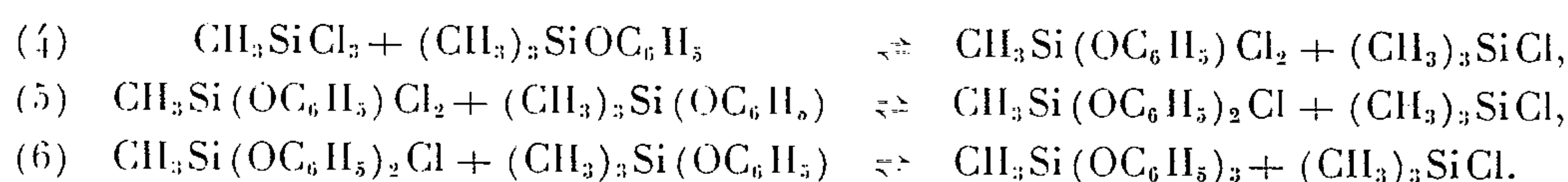
Les concentrations finales satisfont aux expressions de la loi de masse pour les réactions (1) et (2) :

$$K_1 = \frac{(CH_3SiCl_3)\ (CH_3Si(OC_6H_5)_3)}{(CH_3Si(OC_6H_5)Cl_2)\ (CH_3Si(OC_6H_5)_2Cl)},$$

$$K_2 = \frac{(CH_3SiCl_3)\ (CH_3Si(OC_6H_5)_2Cl)}{(CH_3Si(OC_6H_5)Cl_2)^2},$$

$$K_3 = \frac{K_1}{K_2}.$$

Échanges entre atomes de chlore et groupes phénoxylés portés par les radicaux monométhylsilyle et triméthylsilyle. — En présence de composés comportant le radical triméthylsilyle, on a, en plus des équilibres (1), (2) et (3), les réactions suivantes :



$$(4)\quad CH_3SiCl_3 + (CH_3)_3SiOC_6H_5 \rightleftarrows CH_3Si(OC_6H_5)Cl_2 + (CH_3)_3SiCl,$$

$$(5)\quad CH_3Si(OC_6H_5)Cl_2 + (CH_3)_3Si(OC_6H_5) \rightleftarrows CH_3Si(OC_6H_5)_2Cl + (CH_3)_3SiCl,$$

$$(6)\quad CH_3Si(OC_6H_5)_2Cl + (CH_3)_3Si(OC_6H_5) \rightleftarrows CH_3Si(OC_6H_5)_3 + (CH_3)_3SiCl.$$

Les résultats obtenus en réalisant ces échanges sont indiqués dans les tableaux III et IV.

TABLEAU III.

	Quantités molaires relatives au départ.					Rapport $CH_3Si:(CH_3)_3Si:OC_6H_5:Cl$ au départ.
	$(CH_3)_3SiCl$.	$(CH_3)_3SiOC_6H_5$.	CH_3SiCl_3.	$CH_3Si(OC_6H_5)_2Cl$	$CH_3Si(OC_6H_5)_3$.	
Essai *d*...	–	2,936	1,064	–	–	1,064:2,936:2,936:3,192
» *e*...	3,001	–	–	–	0,999	0,999:3,001:2,997:3,001
» *f*...	–	1,978	–	2,022	–	1,011:0,989:3,011:1,011

TABLEAU IV.

	Quantités molaires relatives après réaction.				
	$(CH_3)_3SiCl$ (*).	$(CH_3)_3SiOC_6H_5$ (*).	$CH_3Si(OC_6H_5)_2Cl$.	$CH_3Si(OC_6H_5)_3$.	K_6.
Essai *d*...	2,747	0,188	0,333	0,734	0,0310
» *e*....	2,650	0,287	0,237	0,826	0,0311
» *f*....	1,563	0,359	0,241	1,838	0,0301

(*) Le pic du triméthylchlorosilane se superpose à celui du monométhyltrichlorosilane, et le pic du triméthylphénoxysilane se superpose à celui du monométhylmonophénoxydichlorosilane; mais les quantités de monométhyltrichlorosilane et de monométhylmonophénoxydichlorosilane attendues d'après les constantes K_1, K_2 et K_3 peuvent être négligées dans les conditions de nos expériences.

Les concentrations finales satisfont à l'expression de la loi de masse pour l'équation (6) :

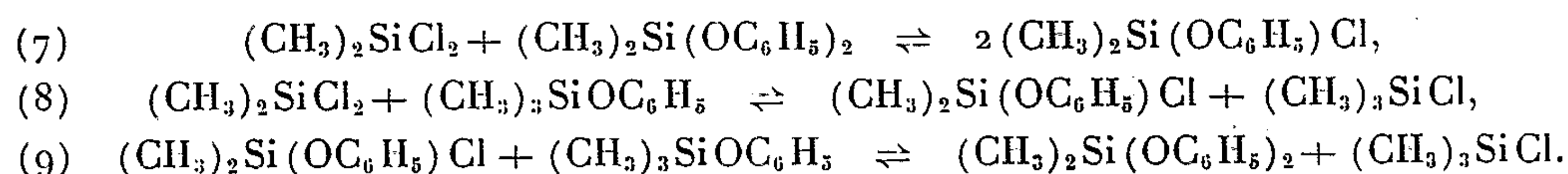
$$K_6 = \frac{(CH_3Si(OC_6H_5)_2Cl)\ ((CH_3)_3SiOC_6H_5)}{(CH_3Si(OC_6H_5)_3)\ ((CH_3)_3SiCl)}.$$

Les autres constantes sont alors données par les relations

$$K_5 = K_6 K_3,$$

$$K_4 = K_5 K_2.$$

Rappelons que nous avions déjà étudié les échanges suivants :



(7) $(CH_3)_2SiCl_2 + (CH_3)_2Si(OC_6H_5)_2 \rightleftharpoons 2(CH_3)_2Si(OC_6H_5)Cl$,

(8) $(CH_3)_2SiCl_2 + (CH_3)_3SiOC_6H_5 \rightleftharpoons (CH_3)_2Si(OC_6H_5)Cl + (CH_3)_3SiCl$,

(9) $(CH_3)_2Si(OC_6H_5)Cl + (CH_3)_3SiOC_6H_5 \rightleftharpoons (CH_3)_2Si(OC_6H_5)_2 + (CH_3)_3SiCl$.

TABLEAU V.

	Composés phénoxylés		Composés chlorés		
Réaction.	de départ.	obtenus.	de départ.	obtenus.	K.
(1)...	$CH_3Si(OC_6H_5)_3$	$CH_3Si(OC_6H_5)Cl_2$	CH_3SiCl_3	$CH_3Si(OC_6H_5)_2Cl$	0,0711
(2)...	$CH_3Si(OC_6H_5)_2Cl$	$CH_3Si(OC_6H_5)Cl_2$	CH_3SiCl_3	$CH_3Si(OC_6H_5)Cl_2$	0,553
(3)...	$CH_3Si(OC_6H_5)_3$	$CH_3Si(OC_6H_5)_2Cl$	$CH_3Si(OC_6H_5)Cl_2$	$CH_3Si(OC_6H_5)_2Cl$	0,129
(4)...	$(CH_3)_3SiOC_6H_5$	$CH_3Si(OC_6H_5)Cl_2$	CH_3SiCl_3	$(CH_3)_3SiCl$	0,00219
(5)...	$(CH_3)_3SiOC_6H_5$	$CH_3Si(OC_6H_5)_2Cl$	$CH_3Si(OC_6H_5)Cl_2$	$(CH_3)_3SiCl$	0,00396
(6)...	$(CH_3)_3SiOC_6H_5$	$CH_3Si(OC_6H_5)_3$	$CH_3Si(OC_6H_5)_2Cl$	$(CH_3)_3SiCl$	0,0307
(7)...	$(CH_3)_2Si(OC_6H_5)_2$	$(CH_3)_2Si(OC_6H_5)Cl$	$(CH_3)_2SiCl_2$	$(CH_3)_2Si(OC_6H_5)Cl$	0,121
(8)...	$(CH_3)_3SiOC_6H_5$	$(CH_3)_2Si(OC_6H_5)Cl$	$(CH_3)_2SiCl_2$	$(CH_3)_3SiCl$	0,00671
(9)...	$(CH_3)_3SiOC_6H_5$	$(CH_3)_2Si(OC_6H_5)_2$	$(CH_3)_2Si(OC_6H_5)Cl$	$(CH_3)_3SiCl$	0,0555

L'ensemble des résultats obtenus, résumés dans le tableau V, nous amène aux conclusions suivantes :

La position des divers équilibres peut s'expliquer par la stabilité de la liaison silicium-reste phénoxylé à l'attaque électrophile des halogénures de fer et d'aluminium dans le premier stade d'un échange. Cette stabilité est accrue lorsqu'un autre groupe phénoxylé remplace un groupe méthyle [réactions et constantes (6) et (9)]; elle est encore supérieure si un atome de chlore remplace un groupe phénoxylé [réactions et constantes (1), (2), (3) et (7)] ou un radical méthyle [réactions et constantes (4) et (8)]. Ainsi l'action stabilisante des substituants du silicium s'accroît dans l'ordre suivant :



$$CH_3 < OC_6H_5 < Cl.$$

On voit que ce phénomène correspond à une diminution, dans le même sens, du caractère donneur d'électrons, ce qui entrave l'attaque électrophile du catalyseur.

Enfin, on peut constater que les atomes de chlore des produits finals sont moins réactifs, du fait de la présence de radicaux donneurs d'électrons, que ceux des composés de départ, ce qui explique la position des divers équilibres.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) M. S. JACOVIC et G. ZAÏTOUN, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 3588.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S. et Section Peintures et Vernis,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse spectrale de la thermoluminescence des solides moléculaires irradiés par les rayons γ à 77° K. Cas du diphényle.* Note (*) de MM. **Jacques Bullot** et **Fernand Kieffer**, présentée par M. Georges Champetier.

Une méthode d'analyse spectrale de la thermoluminescence au moyen d'un monochromateur est appliquée aux cas de solutions de diphényle dans l'éthanol et dans le cyclohexane.

Le spectre obtenu a été identifié au spectre de phosphorescence du diphényle.

La thermoluminescence des solides moléculaires irradiés à basse température aux rayons γ a été étudiée par plusieurs auteurs, au cours de ces dernières années. Il a été montré expérimentalement que la cause première de cette émission est la recombinaison d'électrons piégés avec des entités positives [(1), (2)].

Afin de comprendre le mécanisme conduisant de la neutralisation des charges à l'émission de photons, il est nécessaire de connaître le spectre de la lumière émise. Comme cette lumière est très peu intense, il est difficile de faire une analyse spectrale précise avec un monochromateur ou même avec des filtres interférentiels. C'est pourquoi, jusqu'à présent, la plupart des études ont été effectuées à l'aide de filtres colorés [(3), (4), (5)], ce qui ne fournit que des résultats très approximatifs. Nous avons mis au point une méthode analogue à celles déjà utilisées par d'autres auteurs [(6), (7)] pour l'étude des cristaux ioniques et comportant l'utilisation d'un monochromateur et d'un oscilloscope.

Méthode expérimentale. — Afin de pouvoir analyser la luminescence émise, on réchauffe rapidement la cellule de cuivre dans laquelle l'échantillon a été irradié. On obtient ainsi, pendant une durée relativement courte, des intensités lumineuses suffisantes pour être détectées à la sortie du monochromateur. Un guide de lumière en silice relie optiquement l'échantillon émetteur à la fente d'entrée d'un monochromateur Jobin-Yvon, modèle « Trégor ». Le prisme de ce dernier est soumis à un mouvement alternatif, de telle sorte que le domaine 4 000-7 000 Å est balayé en 5 s, dans un sens, puis dans l'autre. Un photomultiplicateur E. M. I. 9558 BQ (réponse spectrale S 20) est placé devant la fente de sortie du monochromateur. Le signal est envoyé sur un oscilloscope Tektronix 535 A, dont le balayage horizontal est synchronisé avec le déplacement du prisme. On obtient ainsi directement sur l'écran de l'oscilloscope, un spectre qu'on photographie au cours de chaque déplacement et dont il faut ensuite corriger les intensités pour tenir compte de la réponse spectrale du photomultiplicateur. Pour étalonner l'écran de l'oscilloscope, nous utilisons une lampe à vapeur de mercure.

Résultats expérimentaux. — La méthode a été appliquée à l'analyse spectrale de la thermoluminescence de solutions de diphényle dans l'éthanol et dans le cyclohexane.

Le diphényle a été purifié par fusion de zone, le cyclohexane par chromatographie préparative; l'éthanol est un produit Merck, pur pour analyse.

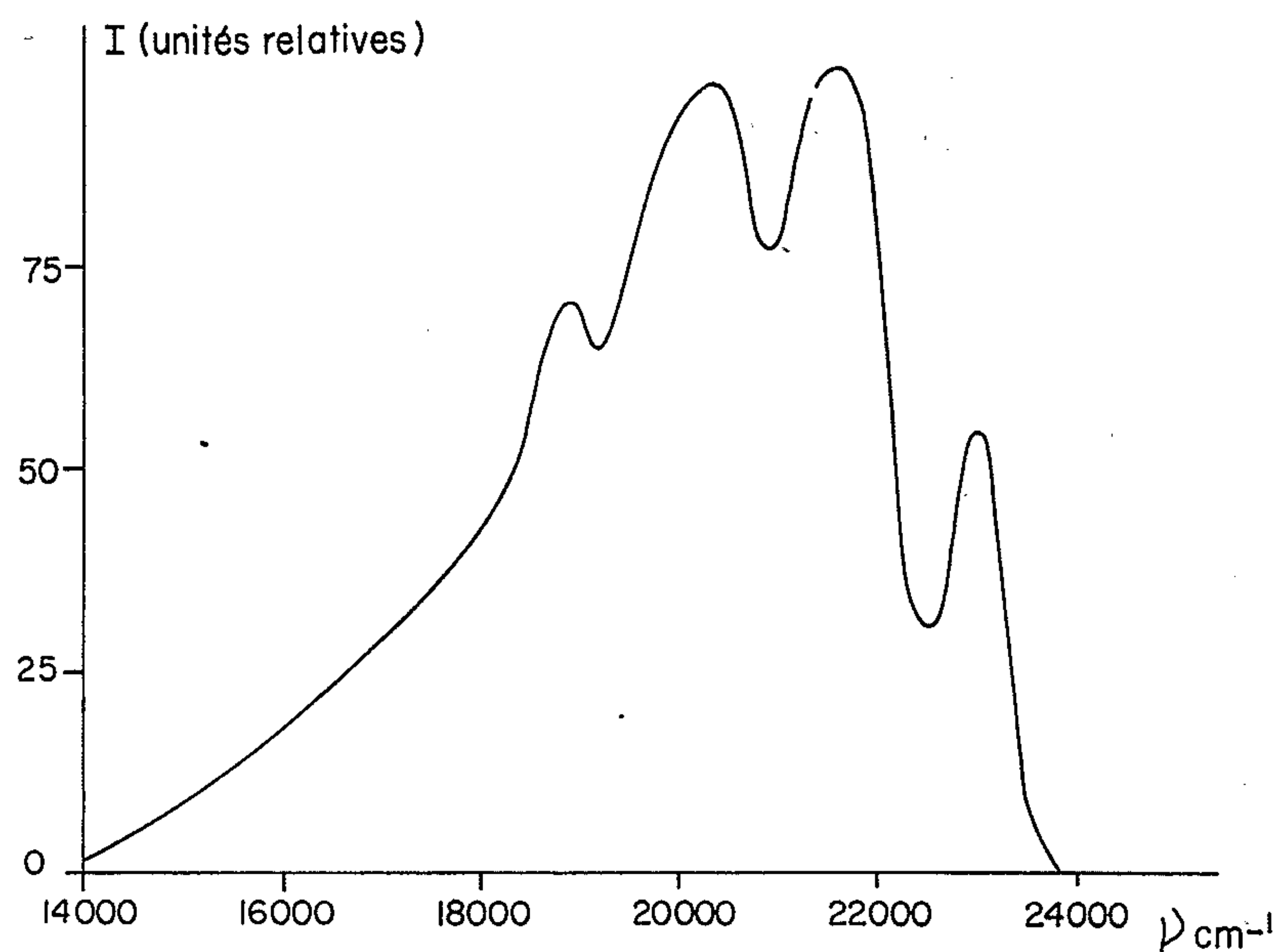


Fig. 1. — Spectre de thermoluminescence du diphényle en solution 10^{-2} M dans l'éthanol.

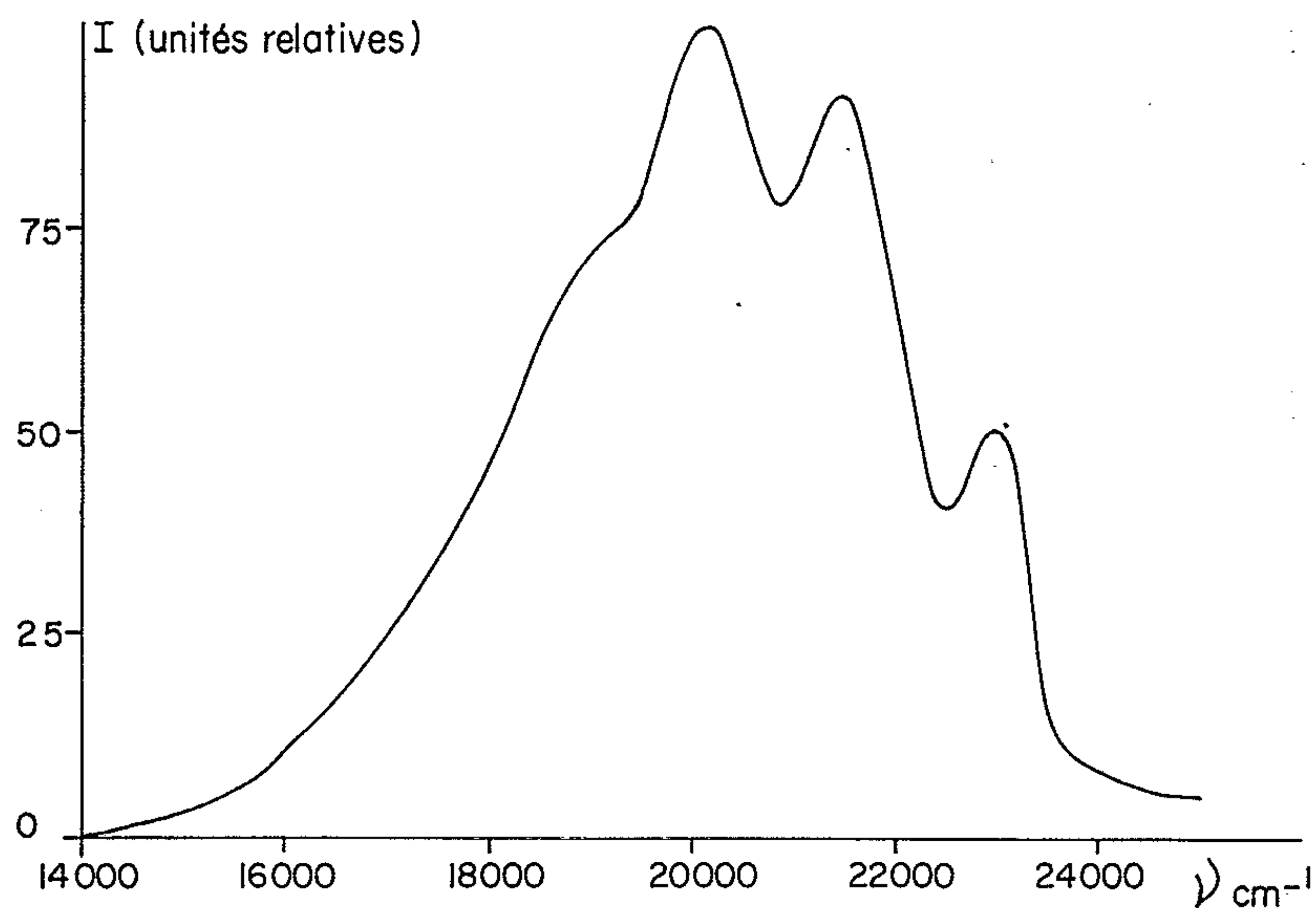


Fig. 2. — Spectre de thermoluminescence du diphényle en solution 10^{-3} M dans le cyclohexane.

Contrairement au spectre de thermoluminescence du méthyl-3 pentane, étudié tout récemment par Burton et coll. ([8]), les spectres que nous avons obtenus présentent une structure, ce que notre analyse antérieure avec des filtres laissait prévoir ([5]).

Les figures 1 et 2 montrent les spectres obtenus pour les solutions de diphényle dans l'éthanol et le cyclohexane, irradiées à 77°K par les rayons γ (dose : 1,5 M rad).

Le spectre de thermoluminescence peut être identifié au spectre de phosphorescence du diphényle. En effet, comme le montre le tableau I, les fréquences des maxima et leurs intensités relatives sont en bon accord avec les valeurs obtenues par Kanda et coll. ([9]) pour la phosphorescence du diphényle dans l'EPA. Pour le diphényle dans le cyclohexane, ces auteurs trouvent, pour chacune des quatre bandes, une structure fine que nous n'avons pas pu détecter, étant obligés d'utiliser des ouvertures de fentes assez larges.

TABLEAU I.

Diphényle-cyclohexane 10^{-3} M.			Diphényle-éthanol 10^{-2} M.			Diphényle-EPA ([9]).		
ν(cm^{-1}).	Intensités relatives.	$\Delta\nu$.	ν(cm^{-1}).	Intensités relatives.	$\Delta\nu$.	ν(cm^{-1}).	Intensités relatives.	$\Delta\nu$.
22 920...	5	0	23 000...	5,5	0	22 930...	7	0
21 530...	9,5	1 390	21 610...	10	1 390	21 550...	10	1 380
20 220...	10	2 700	20 300...	10	2 700	20 490...	8	2 440
18 850...	6,5	4 070	18 900...	7	4 100	18 770...	6	4 160

Les résultats obtenus montrent que le mécanisme conduisant de la recombinaison des charges à l'émission de thermoluminescence comporte, du moins dans certains cas, la formation de molécules excitées à l'état triplet.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

([1]) M. V. ALFIMOV, V. G. NIKOL'SKII et N. YA. BUBEN, *Kinetika i Kataliz*, 5, 1964, p. 268.
([2]) A. DÉROULÈDE, F. KIEFFER et M. MAGAT, *Israël J. Chem.*, 1, 1963, p. 509.
([3]) C. J. WEINBERG, J. G. CARTER, D. R. NELSON et L. G. AUGENSTINE, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 2869.
([4]) A. DÉROULÈDE, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1964.
([5]) J. BULLOT, A. DÉROULÈDE, F. KIEFFER et M. MAGAT, Contribution à *Conference on Luminescence*, Hull, Angleterre, septembre 1964.
([6]) A. HALPERIN, N. KRISTIANPOLLER et A. BEN-ZVI, *Phys. Rev.*, 116, 1959, p. 1081.
([7]) A. K. GHOSH, *Appl. Opt.*, 2, 1963, p. 243.
([8]) M. BURTON, M. DILLON et R. REIN, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 2228.
([9]) Y. KANDA, R. SHIMADA et Y. SAKAI, *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, p. 1.

(Laboratoire de Chimie physique,
Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

CATALYSE. — *Déshydrogénation oxydante du butène en présence d'anhydride carbonique.* Note (*) de MM. **Claude Bléjean**, **Pierre Boutry** et **Roger Montarnal**, présentée par M. Paul Pascal.

Les effets de l'oxygène et de l'anhydride carbonique sont étudiés sur catalyseur à base d'oxydes de zinc et de fer. Le premier gaz exalte l'activité et la sélectivité, le second améliore la sélectivité. Les résultats permettent de dégager la notion de degré d'oxydation optimal du catalyseur associé à l'inhibition des réactions de craquage et à l'exaltation des fonctions hydrogénantes.

La déshydrogénation oxydante des oléfines a fait l'objet, ces dernières années, de travaux très nombreux qui ont permis l'accès à des performances aussi remarquables que 80 % de sélectivité pour 80 % d'avancement, avec des catalyseurs à base d'oxydes d'étain, de bismuth, d'antimoine, etc. [1].

Nous avons étudié les possibilités d'une formule catalytique à base d'oxyde de zinc, susceptible *a priori* de promouvoir d'une part la captation de l'hydrogène par l'anhydride carbonique, d'autre part de déshydrogéner les paraffines, en présence d'oxygène et de permettre ainsi une extension de ce type de réaction.

Le catalyseur était constitué d'un support d'alumine, imprégné d'une solution de nitrate de zinc. Des essais de dopage nous ont conduits à retenir la formule Al_2O_3, 85; ZnO, 10; Fe_2O_3, 5 en poids, comme donnant les meilleurs résultats.

Nous avons étudié en régime dynamique, la déshydrogénation du butène-2 *trans* en présence d'oxygène et de gaz diluant dans les conditions suivantes :

Pressions partielles (atmosphères) : butène, 0,1 à 0,2; oxygène, 0 à 0,2.

Température (°C) : 580 à 650°; temps de contact (secondes) : 0,2 à 1.

Quantité de catalyseur : 5 ml dilué dans 75 ml de quartz.

Dans ces conditions, la thermodynamique correspond à des avancements importants pour une sélectivité totale en butadiène (tableau I); les réactions parasites favorisent la thermodynamique, ne serait-ce que par effet de dilution.

Tableau I.

	Température (°C).			
	580.	580.	650.	650.
Pression partielle butène (atm)................	0,2	0,1	0,2	0,1
Avancement (%)............................	54	66	78	87

En présence d'azote, et en absence d'oxygène, le catalyseur est réduit par le butène; on observe un craquage important; la sélectivité en butadiène est égale à celle que fournit le support seul tandis que la

conversion est beaucoup plus importante (tableau II, point M de la figure 1).

TABLEAU II.

$T = 630\,^{\circ}C$, $\tau = 0,5$ s;
$P_{HC} = 0,2$ atm, $P_{N_2} = 0,8$ atm.

	Avancement.	Sélectivité..
Support................	36	17
Catalyseur..............	75	16

L'introduction d'une faible quantité d'oxygène provoque une forte diminution de la conversion, accompagnée par l'apparition d'une bonne sélectivité en butadiène (point N de la figure 1). Si l'on augmente la pression partielle d'oxygène, la conversion croît, la sélectivité restant bonne tant que le rapport PO_2/P_{HC} est inférieur à 1; pour des valeurs supérieures, les réactions de dégradation par combustion jouent un rôle important, la pression partielle de CO_2 formée étant proportionnelle à celle d'oxygène (*fig.* 1, courbe 1).

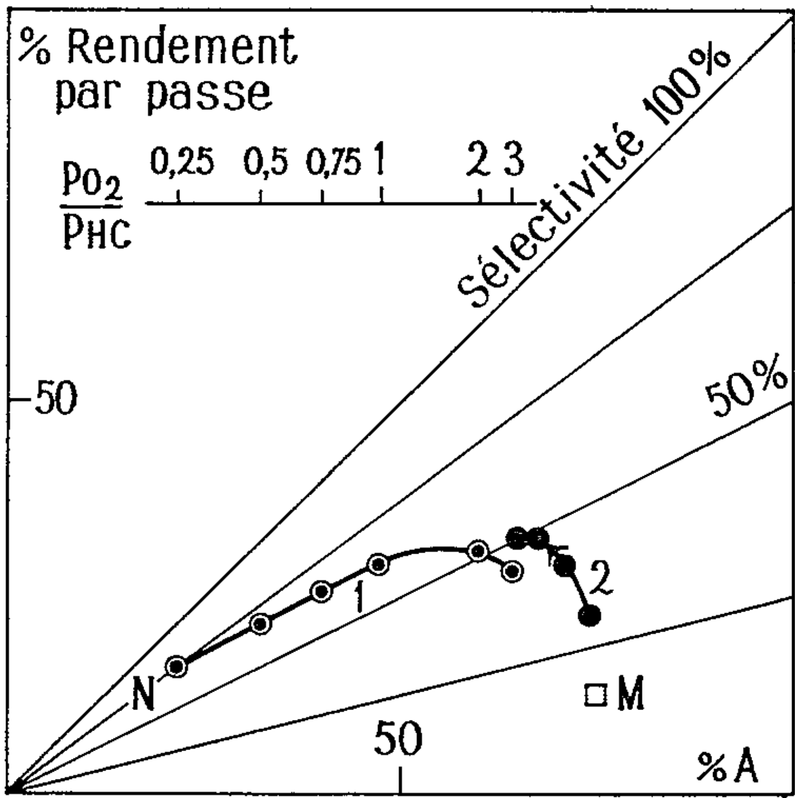


Fig. 1.

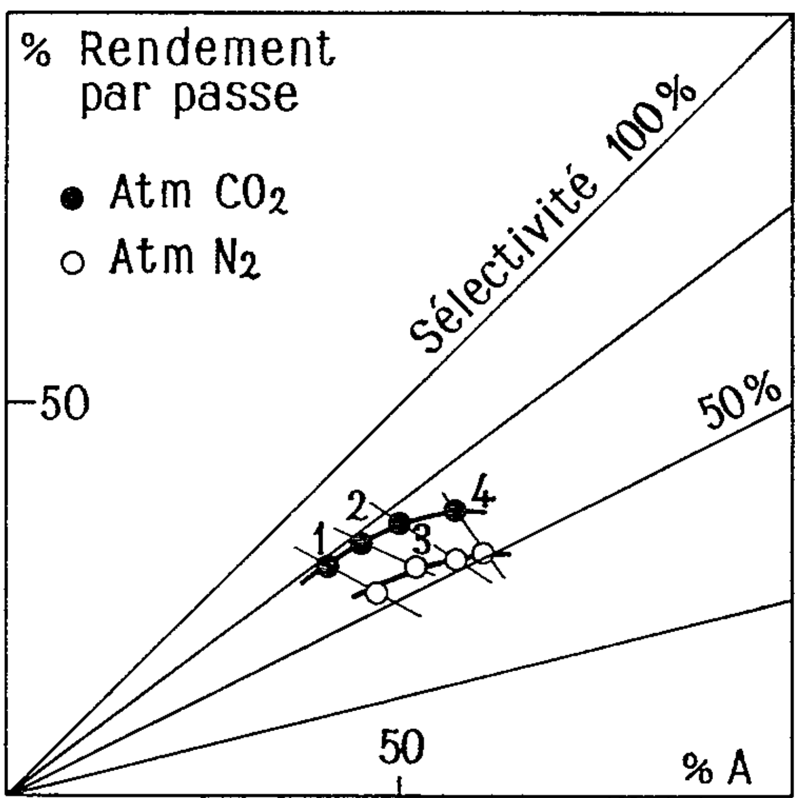


Fig. 2.

Fig. 1. — Influence du rapport des pressions partielles dans la charge.
Conditions opératoires : $P_{butène} = 0,1$ atm, $T = 630\,^{\circ}C$, $\tau = 0,2$ s.

Fig. 2. — Influence de la température et de CO_2.
Conditions opératoires : $P_{O_2}/_{HC} = 2$, $\tau = 0,2$ s.
1, 580°C; 2, 600°C; 3, 630°C; 4, 650°C.

Au début de chaque expérience, on observe un régime transitoire représenté par exemple par la courbe 2 (*fig.* 1), en présence d'oxygène, la stabilisation est obtenue au bout de 2 à 3 h.

La température (*fig.* 2) et le temps de contact ont l'effet habituel pour ces réactions : la conversion augmente, mais la sélectivité diminue.

Lorsque toutes choses égales par ailleurs, on remplace l'azote par CO_2 pour diluer la charge, on observe une diminution de conversion et une

augmentation de sélectivité. Cet effet est particulièrement net en l'absence d'oxygène, où l'on passe de A = 75, S = 16 à A = 12, S = 43. Il se retrouve en présence de ce dernier gaz ainsi que le représente la figure 2.

Pour interpréter le rôle de l'oxygène, on peut, outre son influence enthalpique, invoquer diverses possibilités :

1° Un déplacement de l'équilibre par captation sélective de H_2 moléculaire; qui se traduirait par une augmentation de conversion. Or, d'une part les conversions sont inférieures à celles permises par la thermodynamique; celle-ci n'est donc pas limitative; d'autre part nous observons l'effet inverse lorsqu'on introduit de faibles quantités d'oxygène. De plus, la formation de CO_2 étant proportionnelle à la pression partielle d'oxygène, la combustion de l'hydrogène n'est certainement pas sélective. Finalement l'effet de captation de H_2 moléculaire apparaît incapable de rendre compte des phénomènes observés.

2° Une influence cinétique sur la déshydrogénation elle-même. La comparaison des performances sans et avec oxygène, en particulier pour de faibles concentrations de celui-ci, montre un gain considérable en sélectivité. Cet effet s'interprète donc de façon formelle et peut-être intime par une inhibition des réactions de craquage sous l'influence de l'oxygène.

3° Un « nettoyage » du catalyseur par combustion du coke et des initiateurs, qui expliquerait la bonne stabilité, observée, des performances en fonction du temps, après la période transitoire de formation et notamment le maintien de la sélectivité. Cet effet ne peut cependant contribuer à expliquer la mise en régime du catalyseur neuf observée en présence d'oxygène.

4° La création et le maintien d'un degré d'oxydation adéquat du catalyseur. Ceci rend compte, en particulier de la mise en régime. En l'absence d'oxygène, les oxydes métalliques (Fe_2O_3 et ZnO) sont réduits par la charge avec formation de CO_2 et il apparaît principalement du fer métallique, catalyseur énergique de dégradation d'où une conversion importante mais une faible sélectivité. Suivant la proportion d'oxygène dans la charge, le degré d'oxydation du catalyseur varie et corrélativement ses possibilités.

Finalement les rôles de l'oxygène se ramèneraient à :

— Un effet instantané d'inhibition des réactions de craquage, effet observable même pour de faibles pressions d'oxygène.

— La réalisation, conjointement avec la charge, du degré d'oxydation du catalyseur; cet effet, résultant d'une réaction gaz-solide est plus lent; les performances augmentent régulièrement avec la pression d'oxygène, donc avec le degré d'oxydation du catalyseur, bien qu'il soit difficile de définir celui-ci avec précision.

— Un effet parasite de combustion du butène qui apparaît pour les pressions élevées d'oxygène et qui fait baisser les performances.

— Un effet de « nettoyage » du catalyseur, qui stabilise les performances.

Ceci n'est pas une description du mécanisme intime de la réaction. Un mécanisme faisant intervenir l'abstraction de l'hydrogène allylique labile du butène par l'oxygène absorbé a été proposé (²), et se trouve cohérent avec les rôles que nous attribuons à l'oxygène.

Pour interpréter l'amélioration des performances due à l'introduction de CO_2 dans la charge, on peut envisager les mêmes hypothèses que précédemment :

1° Pour le déplacement d'équilibre par captation d'hydrogène, la même remarque est valable, mais à la différence de O_2, CO_2 capte sélectivement l'hydrogène suivant la réaction $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$, $K = 0{,}22$ à 550° pour laquelle, dans nos conditions opératoires, l'équilibre thermodynamique est atteint en présence du catalyseur étudié.

2° L'inhibition des réactions de craquage, traduite par l'augmentation de sélectivité est également nette et d'ailleurs mentionnée dans divers brevets de déshydrogénation (³).

3° L'élimination du coke suivant $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ est négligeable dans nos conditions d'après les données thermodynamiques; elle ne joue donc aucun rôle, surtout en présence d'oxygène.

4° L'élimination sélective de l'hydrogène, par CO_2 peut de plus, modifier l'état d'oxydoréduction du catalyseur par une variation du pouvoir réducteur de l'atmosphère réactionnelle. L'amélioration de la sélectivité observée avec CO_2 peut ainsi être due à une optimisation du degré d'oxydation du catalyseur.

Finalement, l'effet bénéfique de l'anhydride carbonique semblerait dû à la fois, à une inhibition des réactions parasites et à une captation sélective de l'hydrogène, améliorant l'état d'oxydoréduction du catalyseur. Sous l'angle du mécanisme intime il est par ailleurs possible que l'anhydride carbonique intervienne directement dans le processus réactionnel.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(¹) Brevets américain n° 2.991.322 et britannique n° 902.952.

(²) ADAMS, *Congrès de Catalyse*, Amsterdam, 1964, Preprint I_5.

(³) Brevets français n°s 840.519, 858.988 et américain n° 2.326.258.

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

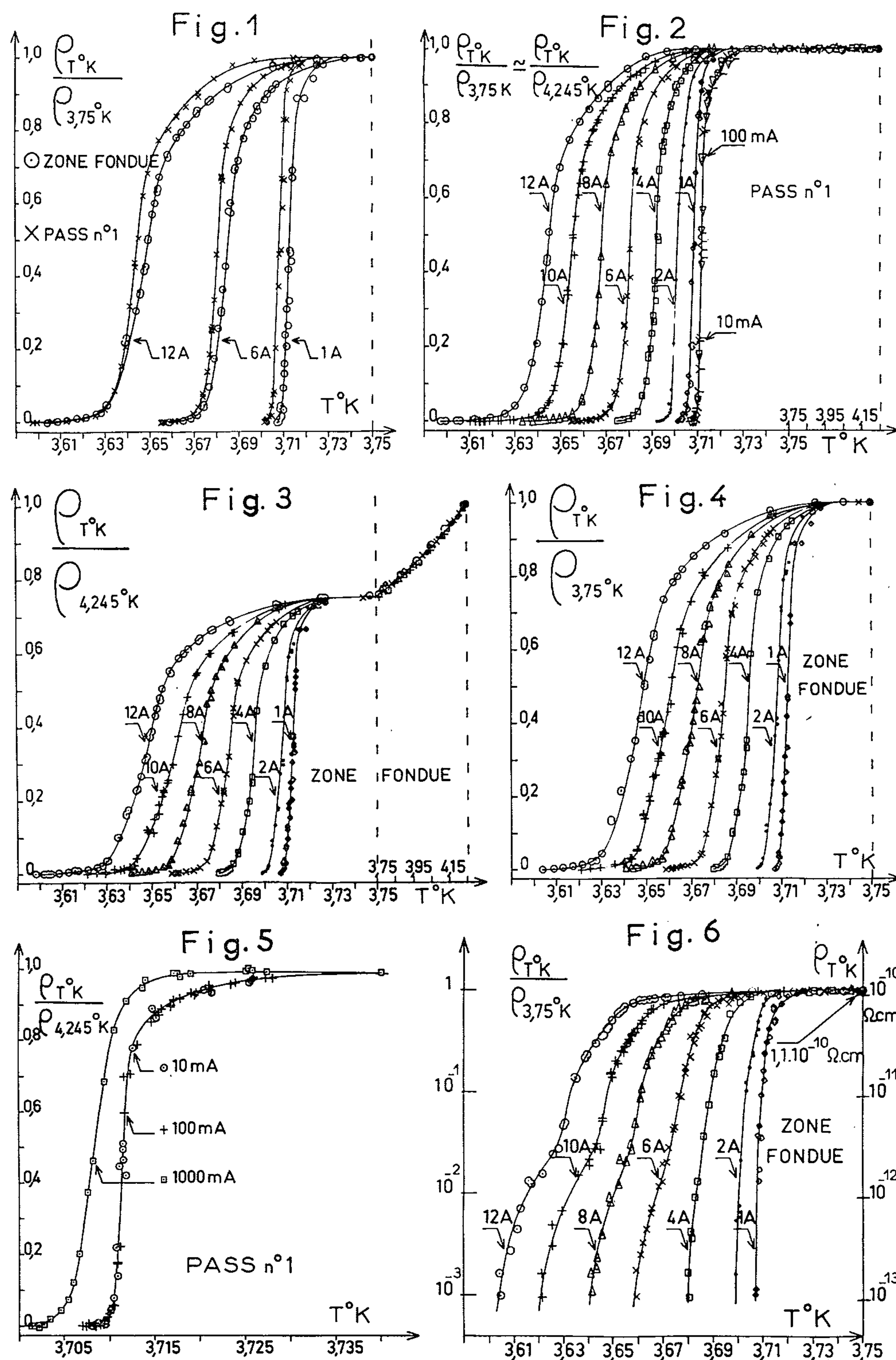
PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Influence de l'intensité du courant sur la transition état normal-état supraconducteur pour des étains de différentes puretés.* Note (*) de MM. **Robert Reich** et **Louis Renucci**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs montrent que : 1° la température de référence de 3,75°K convient seule à l'étude de la transition dans le cas d'étains purs; 2° que la température critique T_c, définie de manière classique, n'a de sens que rapportée à la résistivité détectée; 3° que l'état intermédiaire (coexistence de métal à l'état normal et de métal à l'état supraconducteur au sein de l'échantillon) se maintient à des températures plus basses que celles prévues par le modèle de London.

Dans une Note précédente (1), nous avons étudié l'influence de la pureté sur la transition état normal-état supraconducteur, en suivant pour trois intensités, 1, 6 et 12 A, la variation du rapport des résistivités électriques $\rho_{T^\circ K}/\rho_{4,245^\circ K}$, en fonction de la température. L'aspect de ces courbes dans le cas des métaux purs : métal de zone fondue et d'électrolyse, montre combien le choix de 4,245°K comme température de référence, adoptée jusqu'ici par tous les auteurs, est arbitraire, puisqu'elle laisse subsister, au-dessus de la chute de résistivité due au phénomène de supraconductibilité, une décroissance importante de résistivité provenant de la diminution de la résistivité idéale. Une température de 3,75°K, juste supérieure à celle où cesse l'état normal, paraît nettement plus appropriée à l'étude de la transition des métaux purs. Sur la figure 1, nous comparons avec cette nouvelle température de référence les échantillons de zone fondue n° 11 et de Pass n° 1 d'indice R. Nous pouvons constater que les allures des courbes relatives au métal pur et à l'impur deviennent semblables et ce, pour les trois intensités considérées. Une telle similitude qui était masquée avec la température de référence de 4,245°K est justifiée, puisqu'il s'agit de la variation d'un même phénomène. La pureté se traduit par un décalage des courbes de transition le long de l'axe des températures.

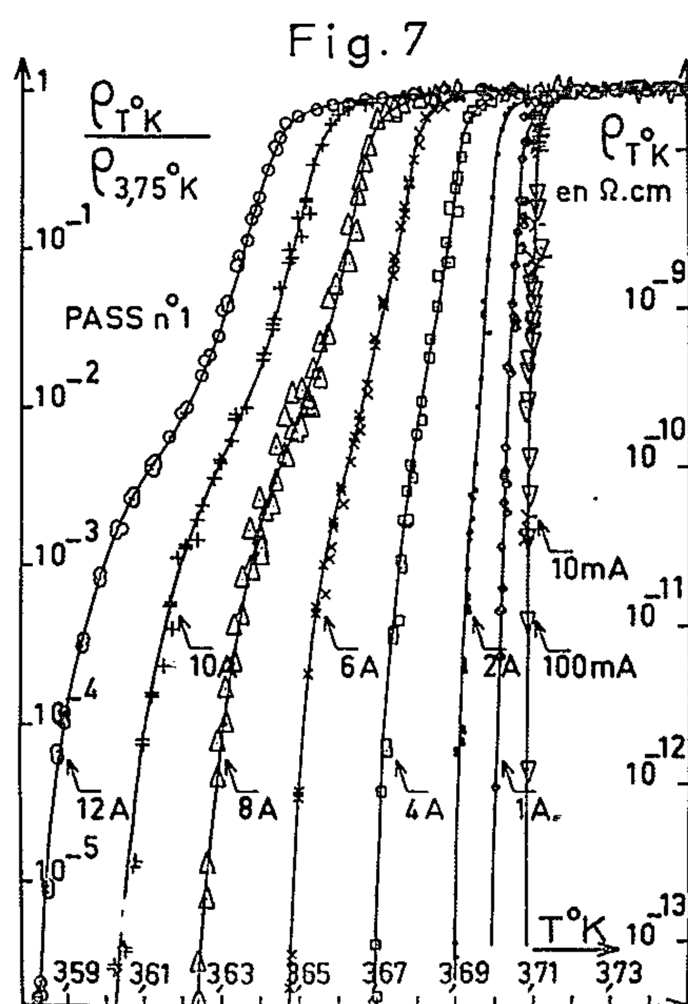
Disposant de deux échantillons de puretés aussi différentes que celle du métal de zone fondue ($\rho_{0^\circ K} = 0,69 \cdot 10^{-10}\ \Omega$-cm) et celle du Pass ($\rho_{0^\circ K} = 232,3 \cdot 10^{-10}\ \Omega$-cm), nous avons pensé qu'il serait intéressant d'entreprendre de façon systématique l'étude de l'influence de l'intensité du courant de mesure sur la résistivité, dans le domaine supraconducteur et ce, d'autant plus que cette étude n'a jamais été menée sur des échantillons de 5 mm de diamètre [(2), (3)]. Nous avons donc suivi la variation du rapport de la résistivité $\rho_{T^\circ K}$ à la résistivité de référence, pour différentes intensités, comprises entre 10 mA et 12 A pour le Pass et entre 1 et 12 A pour le métal de zone fondue, le domaine d'intensité ayant été restreint pour le métal le plus pur du fait des difficultés d'amplification.

Les résultats afférant au métal de zone fondue sont présentés sur les figures 3 et 4 pour les deux températures de référence. Quant au Pass n° 1 (*fig.* 2), le choix de la température de référence importe peu, puisque la



résistivité de ce métal à 3,75°K vaut les 99 % de sa valeur à 4,245°K, ce qui n'est pas le cas du métal pur pour lequel le rapport de ces résistivités est égal à 0,75. Nous pouvons constater que l'accroissement de l'intensité du courant provoque le déplacement des courbes de transition vers les températures inférieures et rend plus tardive l'apparition de la chute brutale de la résistivité. Ce phénomène est lié au champ magnétique créé par le courant à la surface de l'échantillon et à l'accroissement du champ critique H_c quand diminue la température. Remarquons ici que dans le cas du métal impur (*fig.* 5) la transition s'avère très brutale

Fig. 7



à partir de 3,713°K, pour un courant de 10 et 100 mA, intensités auxquelles correspondent des champs magnétiques à la surface de l'échantillon de 8.10^{-3} et 8.10^{-2} Oe, valeurs faibles, sinon négligeables devant celle du champ terrestre. Remarquons cependant la pente très douce à l'apparition de la supraconductibilité. Ce phénomène est peut-être à rapprocher de l'observation de Cochran ([4]) sur l'étalement de la transition magnétique de l'aluminium au voisinage de sa température critique.

Différents théoriciens [([5]), ([6]), ([7])] ont cherché, dans le domaine de transition état normal-état supraconducteur, une relation entre la résistivité $\rho_{T^\circ K}$, le champ critique H_c et l'intensité du courant I traversant un échantillon de diamètre *d*. London en supposant l'existence, au sein de la masse de métal à l'état normal, d'une âme à l'état supraconducteur, en forme d'empilement de cônes, a obtenu la relation suivante :

$$\frac{\rho_{T^\circ K}}{\rho_{3,75^\circ K}} = 0,5\left[1+\sqrt{1-\left(\frac{10 H_c d}{4I}\right)^2}\right],$$

expression qui donne une valeur du rapport de résistivité égal à l'unité pour des températures, telle que 3,75°K, pour lesquelles le champ cri-

tique H_c est nul. Lorsqu'on refroidit l'échantillon à partir de 3,75°K, l'intensité I du courant étant maintenue constante, l'augmentation du champ critique, corrélative à l'abaissement de la température, entraîne une diminution du rapport de résistivité. Cette chute se poursuivra jusqu'à ce que le champ magnétique créé par le courant, à la surface de l'échantillon, devienne égal au champ critique, c'est-à-dire que l'intensité du courant atteigne l'intensité critique I_c, définie d'après Silsbee (8) par la relation $I_c = 2{,}5\ H_c/d$. Les figures 2 et 4 montrent que l'expression théorique est en bon accord avec nos expériences, du moins tant que le rapport des résistivités reste supérieur à 0,5. Il n'en est plus de même ensuite, puisque nous avons pu constater, en accroissant le pouvoir amplificateur des moyens de détection (*fig.* 6 et 7), que si la résistivité tombait rapidement, après qu'elle ait atteinte environ la moitié de sa valeur à 3,75°K, la chute ne se faisait nullement avec la pente infinie que suppose la relation de London pour une intensité devenue inférieure à l'intensité critique. Ce phénomène entraîne deux conséquences importantes. La première est que la température critique T_c, définie comme la température à laquelle la résistivité devient nulle, perd sa signification, puisqu'elle dépend de la sensibilité des instruments de mesure. C'est ainsi par exemple que, pour la courbe relative à 12 A du métal Pass n° 1 (*fig.* 7), la valeur de la température, dite critique, passe de 3,6437 à 3,6301°K, lorsque la sensibilité de la mesure de résistivité s'élève de 10^{-8} à $10^{-13}\ \Omega$-cm. La seconde est que l'état intermédiaire doit demeurer à des températures inférieures à celle que définit l'intersection de la droite $H = 0{,}4\ I/d$ avec la courbe de champ critique $H_c = f(T)$. Nous reviendrons sur ces deux points dans une prochaine publication.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) R. Reich et L. Renucci, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 545.
(2) W. J. de Haas et J. Voogd, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden*, n° 214 *c*, 1931.
(3) Mac Donald et K. Mendelssohn, *Proc. Roy. Soc.*, A, 200, 1949, p. 66.
(4) J. Cochran, D. Mapother et R. Mould, *Phys. Rev.*, 103, n° 6, 1956, p. 1657.
(5) P. Langevin, Communication privée à Silsbee, *Bull. Bur. Stand.*, 14, 1918, p. 301.
(6) F. London, *Superfluids*, 1, 1950, p. 123.
(7) L. D. Landau, Communication privée dans *Superconductivity* de D. Shœnberg, 1952, p. 131.
(8) F. B. Silsbee, *J. Wash. Acad. Sc.*, 6, 1916, p. 597.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique du C. N. R. S.,*
15, rue Georges-Urbain, Vitry-sur-Seine, Seine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Hétérocycles minéraux. Nouvelle préparation de cycloheptathioimide* S_7NH. Note (*) de M. **Henri Garcia-Fernandez**, présentée par M. Paul Pascal.

Le sulfure d'azote S_4N_4 ou son dérivé le chlorure de thiotrithiazyle, S_4N_3Cl, mis en réaction avec des réducteurs tels l'aluminohydrure de lithium $(AlLi)H_4$, le nickel de Raney, ou notamment un gel de silice imbibé d'hydrazine $SiO_2nN_2H_4$, se transforment en S_7NH. En opérant à 46°C au sein du benzène avec un gel $SiO_2nN_2H_4$, le rendement est supérieur à 90 % en partant du S_4N_4 et il est de 67 à 69 % si l'on utilise le S_4N_3Cl. Le S_7NH obtenu contient, avant purification, environ 2,6 % de ses homologues cyclohexathiodiimide $S_6N_2H_2$ et cyclotétrathiotétraïmide $S_4N_4H_4$.

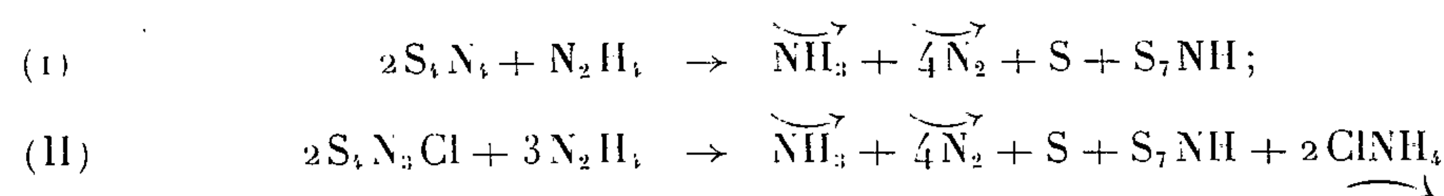
Le cycloheptathioimide S_7NH présente un grand intérêt en recherche fondamentale. Il est un des hétérocycles minéraux connus le plus étudié; il donne de nombreux dérivés minéraux ou organominéraux résultant du remplacement de l'hydrogène mobile du groupement NH par des radicaux les plus divers, par exemple $S_7N\text{-}SO_3H$, $S_7N\text{-}OCH_3$, $S_7N\text{-}CH_2OH$, $S_7N\text{-}OC_6H_5$, etc.

Il est également intéressant au point de vue pharmacodynamique en raison de sa puissante action fongicide, sensible encore à des dilutions 1 : 300 000. Sa toxicité pour les organismes supérieurs est très faible. D'autres actions pharmacodynamiques dérivées de sa fonction sulfimidique restent à étudier.

De nombreux essais et les méthodes en général indirectes utilisées jusqu'à présent, n'avaient permis d'obtenir ce singulier composé qu'en petites quantités; il demeurait de ce fait une curiosité de laboratoire.

S_7NH est, avec S_4N_4, un des représentants le plus caractéristique des hétérocycles minéraux. En 1838, le chimiste parisien E. Soubeiran préparait déjà S_4N_4 avec des rendements de 46 % (1) par réaction entre NH_3 sec et Cl_2S_2 en solution dans le benzène. La présence de S_7NH dans la liqueur de réaction après séparation de S_4N_4 ne fut signalée que plus tard (2). La formule et la structure cyclique de sa molécule furent établies par la suite [(3), (4), (5)]. Le cycle est ondulé, semblable à celui du soufre S_8 duquel il dérive par remplacement d'un atome de soufre dans le cycle par le groupement NH. D'autre part S_4N_4 donne facilement, par réaction avec Cl_2S_2, le composé S_4N_3Cl; les rendements sont presque quantitatifs (6).

L'un ou l'autre des composés S_4N_4 ou S_4N_3Cl réagit avec un gel de silice imbibé d'hydrazine, suivant les deux équations fondamentales suivantes :



(I) $$2S_4N_4 + N_2H_4 \rightarrow NH_3\nearrow + 4N_2\nearrow + S + S_7NH;$$

(II) $$2S_4N_3Cl + 3N_2H_4 \rightarrow NH_3\nearrow + 4N_2\nearrow + S + S_7NH + 2ClNH_4\searrow$$

La réaction a lieu dans l'un ou l'autre cas à 46°C, au sein d'un solvant organique tel, le benzène. Le temps de réaction est d'environ 40 h pour la réaction I et de 4 à 5 jours pour la réaction II.

Dans les deux cas, on suit aisément la formation du cycle S_7NH par spectrographie infrarouge en mesurant l'intensité de la bande NH dans la région 3 340 cm^{-1}.

L'action réductrice de l'aluminohydrure de lithium $(AlLi)H_4$, du nickel de Raney ou du palladium hydrogéné sur S_4N_4 ou S_4N_3Cl donne aussi du S_7NH, mais les rendements sont très faibles. L'hydrazine possède,

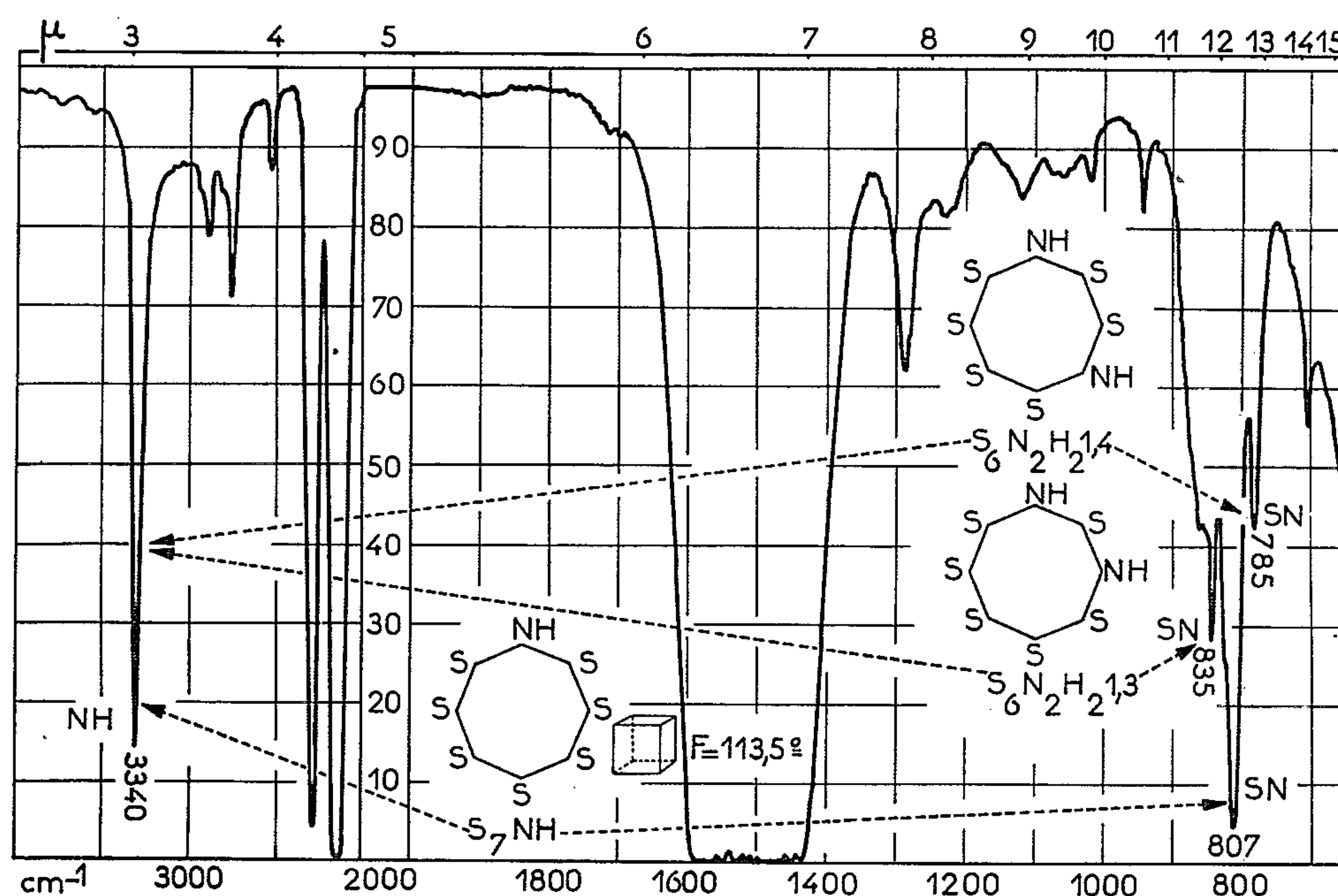


Fig. 1.

d'autre part, l'avantage sur les autres réducteurs de ne laisser aucun résidu; il ne donne en effet que de l'hydrogène actif et de l'azote dans ses réactions de réduction. De ce fait, il est facile de purifier les produits obtenus. Mais l'hydrazine du commerce est le monohydrate N_2H_4, H_2O à 54,2 % de N_2H_4; il est dans notre cas inutilisable comme réducteur en raison de son alcalinité qui détruit le S_7NH obtenu, extrêmement sensible à l'hydrolyse alcaline.

Ces inconvénients sont évités et l'utilisation du monohydrate d'hydrazine comme réducteur est facilitée si on le fixe sur un gel de silice activée, lequel est ensuite granulé. L'hydrazine chimisorbée par le gel de silice garde son pouvoir réducteur tandis que la fonction alcaline, ainsi que l'eau d'hydratation bloquées par le gel de silice, ne gênent plus quand on opère au sein des solvants organiques anhydres tels le benzène. Le gel de silice-hydrazine a, en outre, une grande surface de contact. On peut préparer des gels de silice activée contenant jusqu'à 18 % d'hydrazine,

calculée en N_2H_4 (6). Après réaction, les granulés du réducteur sont facilement séparés de la phase liquide par filtration. Celle-ci, purifiée par passage sur colonne d'alumine, donne par évaporation, des cristaux bien formés de S_7NH.

Identification. — Cristaux blancs, prismes rhomboédriques bien formés, F 113,5°C; densité, 1,992 (théor., 2,01). Analyse : S_7NH, calculé %, N 5,85; S 93,72; H 0,43; trouvé %, N 5,92; S 92,92; H 0,56.

Le spectre infrarouge de S_7NH en solution dans le sulfure de carbone, en cuve de 0,3 mm d'épaisseur est caractéristique; il est composé de deux

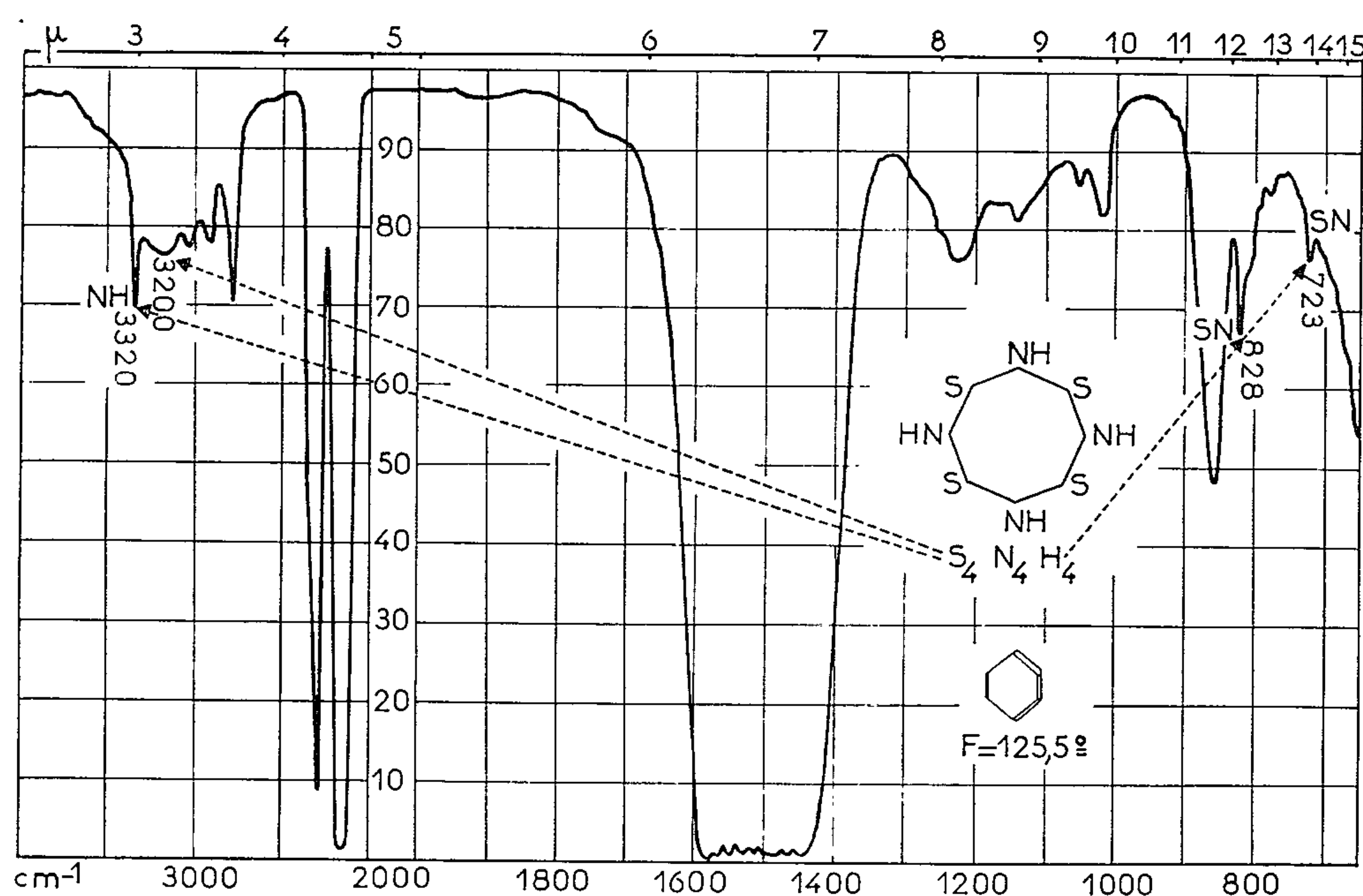


Fig. 2.

bandes très intenses, l'une à 3340 cm⁻¹ correspondant au groupement NH, l'autre à 807 cm⁻¹ correspondant à la liaison SN (*fig.* 1).

Le spectre infrarouge du produit brut donne, en plus, une bande 785 cm⁻¹ qui a été identifiée comme correspondant à l'isomère 1,4 de $S_6N_2H_2$ et une bande 835 cm⁻¹ correspondant à l'isomère 1,3. La bande NH à 3340 cm⁻¹ est commune aux deux isomères 1,3 et 1,4 du $S_6N_2H_2$ ainsi qu'au composé S_7NH (*fig.* 1). La proportion de $S_6N_2H_2$ est d'environ 0,6 % dans le produit brut. La phase solide cède à l'acétone pur environ 2 % d'un composé qui donne de beaux cristaux et dont le spectre infrarouge est caractéristique (*fig.* 2). La forme cristalline, l'analyse chimique et les autres caractéristiques montrent qu'il s'agit du composé $S_4N_4H_4$ homologue des précédents.

On constate que l'action de l'hydrazine sur S_4N_4 diffère essentiellement de l'action d'un réducteur doux comme le chlorure stanneux dans la mesure ou celui-ci donne, en effet, exclusivement $S_4N_4H_4$.

La formation de S_7NH et de $S_6N_2H_2$ en partant de S_4N_4 ou de S_4N_3Cl suggère la formation des radicaux $S_2N_2^-$ et SN^{2-} provenant de la scission des cycles S_4N_4 ou S_4N_3.

Grâce à cette méthode, on peut dès à présent envisager la préparation et l'étude de divers dérivés minéraux et organominéraux du cycle S_7NH dont quelques exemples ont été indiqués plus haut.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) E. SOUBEIRAN, *Ann. Chim. Phys.*, 67, 1838, p. 71.
(2) A. K. MACBETH et H. GRAHAM, *Proc. Roy. Irish. Acad.*, 36, 1923, p. 31.
(3) M. H. M. ARNOLD et coll., *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 1645.
(4) H. GARCIA-FERNANDEZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, p. 432, 1955 p. 1299, 1958, p. 760.
(5) M. GOEHRING et coll., *Z. anorg. Chem.*, 264, 1951, p. 137; 305, 1960, p. 190.
(6) H. GARCIA, Brevets français du C. N. R. S., 1962, n° 906.509 et 1965, P. V., n° 962.

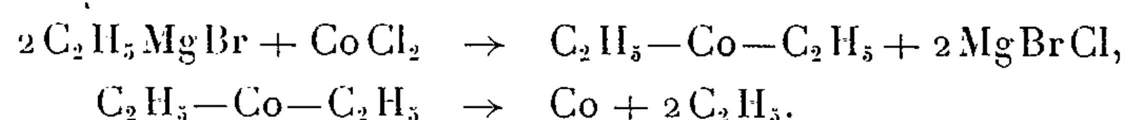
(Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., Section de Chimie, Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de quelques glycols aromatiques obtenus par action des réactifs de Grignard sur les cétones en présence de chlorure cobalteux anhydre.* Note (*) de MM. **Robert Pallaud** et **Jean-François Treps** †, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans cette Note, les auteurs étudient l'action du chlorure cobalteux anhydre sur certains organomagnésiens en présence de cétones aromatiques à basse température, qui conduit à la formation de glycols aromatiques.

Dans une Note précédente [1], l'un de nous a examiné la préparation de composés aryliques ou hétérocycliques dimères, par l'intermédiaire de radicaux libres produits au cours d'une réaction de Grignard déviée par l'addition d'halogénures de métaux de transition. Nous avons dans ce travail, appliqué ce procédé à la préparation de pinacols aromatiques. Les cétones réagissent sur les organomagnésiens pour donner des alcools tertiaires; mais si l'on dévie cette réaction en ajoutant de très faibles quantités de chlorure de cobalt anhydre, au lieu de l'alcool tertiaire attendu, on observe la formation d'un pinacol.

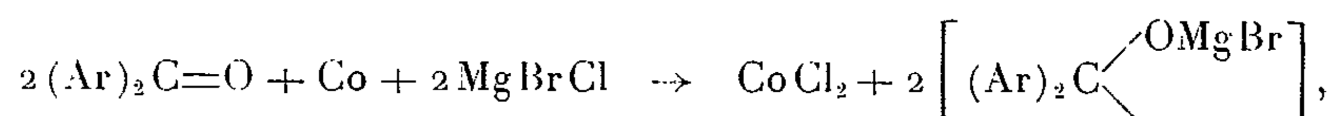
Cette opération préliminaire s'effectue sans difficulté en ajoutant un peu de chlorure de cobalt anhydre à une solution de bromure d'éthyle magnésium. En adoptant le mécanisme radicalaire on a



$$2\,C_2H_5MgBr + CoCl_2 \rightarrow C_2H_5{-}Co{-}C_2H_5 + 2\,MgBrCl,$$
$$C_2H_5{-}Co{-}C_2H_5 \rightarrow Co + 2\,C_2H_5.$$

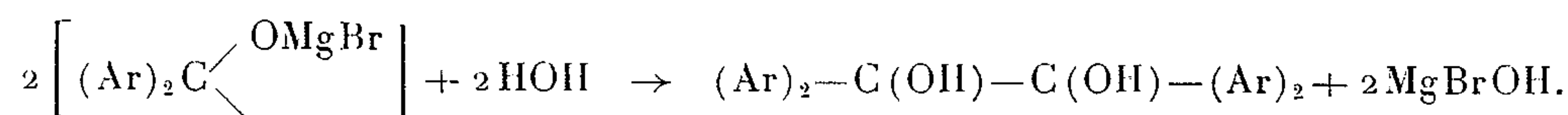
Les radicaux C_2H_5 peuvent se dimériser ou réagir sur le solvant.

Cette première phase terminée, on ajoute la cétone arylique :



$$2\,(Ar)_2C{=}O + Co + 2\,MgBrCl \rightarrow CoCl_2 + 2\left[(Ar)_2C\begin{matrix}\diagup OMgBr\\ \diagdown\end{matrix}\right],$$

qui par hydrolyse conduit à



$$2\left[(Ar)_2C\begin{matrix}\diagup OMgBr\\ \diagdown\end{matrix}\right] + 2\,HOH \rightarrow (Ar)_2{-}C(OH){-}C(OH){-}(Ar)_2 + 2\,MgBrOH.$$

Toutefois la température a une influence prépondérante : c'est ainsi que nous avons observé les rendements suivants dans la préparation du benzopinacol : à 20° le rendement est de l'ordre de 8 %; le reste est constitué de diphényléthylcarbinol et de traces de benzhydrol. A — 12°, ce rendement atteint 50 % et à — 30° il passe à 90 % et l'on n'obtient que de faibles quantités de phényléthylcarbinol.

Partie expérimentale. — On prépare le chlorure de cobalt anhydre par déshydratation en présence d'anhydride phosphorique et sous pression réduite en utilisant un dessiccateur de Brahm et Wetzel à la température de 140°. On introduit ce dernier dans une solution éthérée de bromure

d'éthylmagnésium, préalablement filtrée sous atmosphère d'azote, et refroidie à — 30° par un mélange de glace carbonique et d'acétone. Puis on ajoute goutte à goutte la solution de la cétone dans l'éther ou le benzène. L'opération dure 2 à 3 h. Après avoir hydrolysé par l'acide acétique dilué, on sépare la phase organique, on chasse le solvant. Le résidu est purifié par cristallisation dans un solvant approprié.

Grâce à cette technique, nous avons pu préparer les glycols suivants :

1° Le benzopinacol avec un rendement de 98 %. Litt. (3) F 181°; trouvé F 183° après cristallisation dans le benzène et purification par fusion de zone. Analyse : $C_{26}H_{22}O_2$, calculé %, C 85,24; H 6,01; trouvé %, C 85,17; H 6,32.

2° Le dichloro-4.4′ benzopinacol, avec un rendement de 93 %. Litt. (4) F 168-170°; trouvé F 166° après cristallisation dans l'éther de pétrole et purification par fusion de zone. Analyse : $C_{26}H_{20}Cl_2O_2$, calculé %, C 71,72; H 4,59; Cl 16,32; trouvé %, C 71,80; H 4,63; Cl 16,01.

3° Le diphényl-diparatolyl-glycol symétrique avec un rendement de 96%. Litt. (4) F 199°; trouvé F 196° après cristallisations dans l'alcool et le chloroforme, et purification par fusion de zone. Analyse : $C_{28}H_{26}O_2$, calculé %, C 85,27; H 6,59; trouvé %, C 85,35; H 6,51.

4° Le paratolylpinacol avec un rendement de 94 %. Litt. F 183-184°; trouvé F 185° après cristallisations dans l'alcool et l'éther de pétrole et purification par fusion de zone. Analyse : $C_{30}H_{30}O_2$, calculé %, C 85,30; H 7,10; trouvé %, C 85,33; H 7,24.

5° Le diphényl-diéthyl-4.4′ phényl-glycol symétrique avec un rendement de 96 %. Litt. F 160°; trouvé F 156° après cristallisation dans le benzène et purification par fusion de zone; légèrement hygroscopique. Analyse : $C_{30}H_{30}O_2$, calculé %, C 85,30; H 7,10; trouvé %, C 85,37; H 7,15.

6° Le diphényl-dixylyl-2.3 glycol symétrique avec un rendement de 93 %. Litt. F 159°; trouvé F 162°, après cristallisation dans le benzène et purification par fusion de zone. Analyse : $C_{30}H_{30}O_2$, calculé %, C 85,30; H 7,10; trouvé %, C 85,39; H 7,45.

7° Diphényl-di-α-naphtyl-glycol symétrique avec un rendement de 95 %. Litt. (5) F 199°; trouvé F 196° après cristallisation dans l'éther de pétrole et purification par fusion de zone. Analyse : $C_{34}H_{26}O_2$, calculé %, C 87,52; H 5,58; trouvé %, C 87,33; H 5,61.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

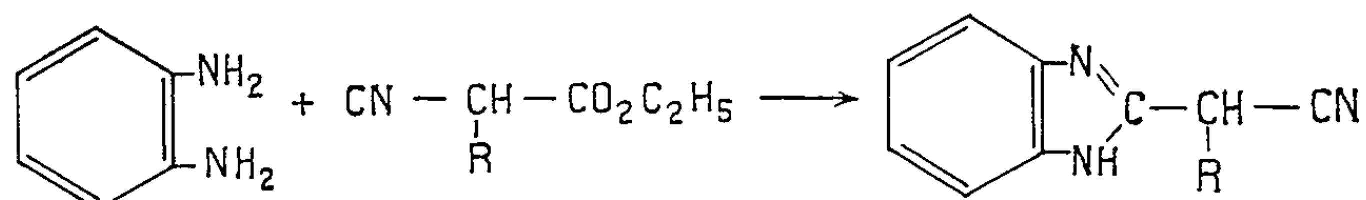
(1) P. Morizur et R. Pallaud, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 313 et 1094.
(2) W. A. Waters, *Vistas in Free Radical Chemistry* (Livre consacré aux œuvres de Kharash), p. 124-129.
(3) Meyer et Wieland, *Ber.*, 44, 1911, p. 2559.
(4) Bachmann et Shankland, *J. Amer. Chem. Soc.*, 5, 1929, p. 1306.
(5) Cohen et Montagne, *Recueil Tr. chim. des Pays-Bas*, 38, 1919, p. 120.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les cyanométhyl-2 benzimidazoles α-substitués. Leur utilisation à la synthèse des acides benzimidazoacétiques correspondants et des aminoéthyl-2 benzimidazoles.* — Note (*) de Mlle NICOLE VINOT, transmise par M. Marcel Delépine.

Les cyanométhyl-2 benzimidazoles α-substitués peuvent être obtenus par condensation de l'o-phénylènediamine et des alcoylcyanoacétates d'éthyle. Ces nitriles servent de matière première pour la préparation des acides benzimidazoacétiques, de leurs esters éthyliques ainsi que pour la préparation des amino-éthyl-2 benzimidazoles.

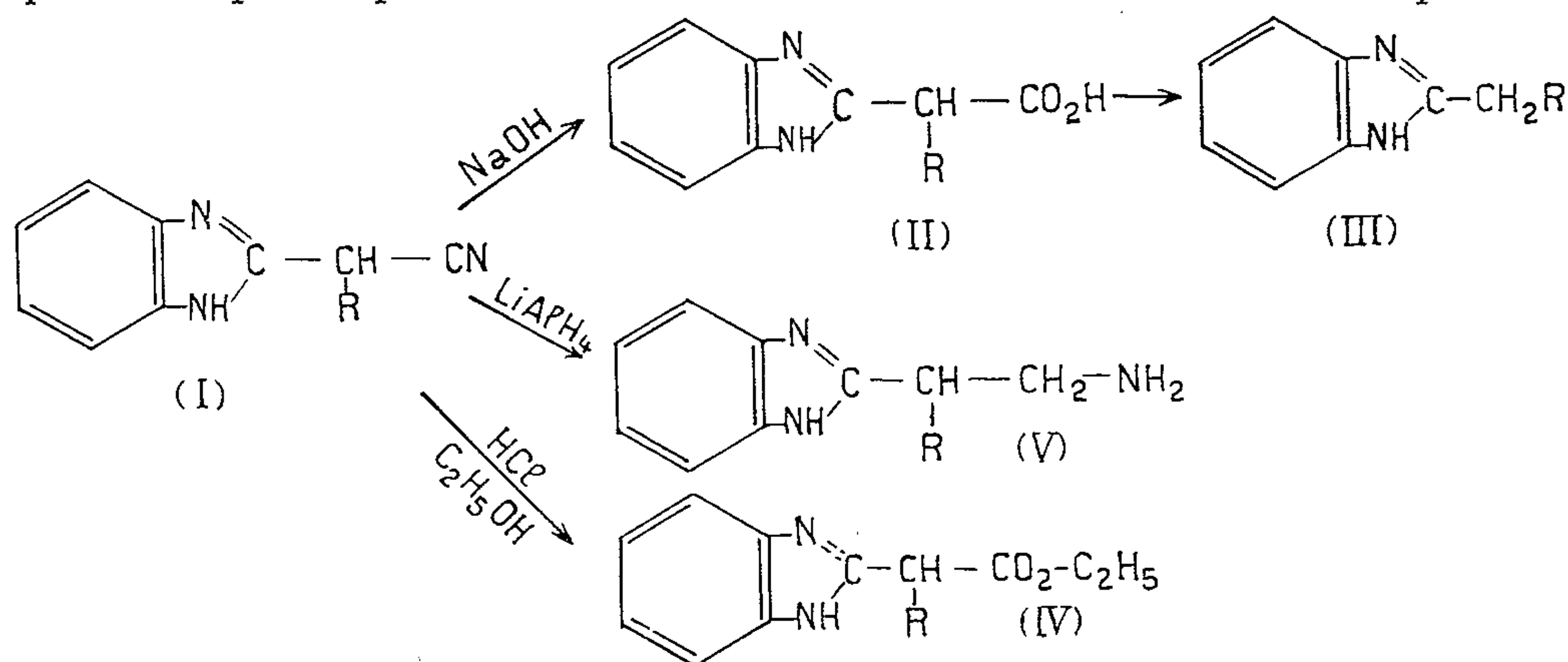
Les cyanobenzimidazoles ont été peu étudiés, on ne connaît que quelques représentants de ces composés. En particulier Copeland et Day [1] ont préparé, par chauffage de l'o-phénylènediamine et du cyanoacétate d'éthyle 20 mn à 180°, le cyanométhyl-2 benzimidazole avec un rendement de 70 %. Nous avons employé une méthode analogue pour préparer les cyanométhyl-2 benzimidazoles α-substitués, mais dans notre cas les rendements ne sont que de l'ordre de 35-40 % et ne paraissent pas influencés par la nature du substituant en α.



L'hydrolyse alcaline des cyanométhyl-2 benzimidazoles conduit aux acides benzimidazoacétiques qui se décarboxylent facilement par chauffage soit à sec soit en suspension dans l'eau pour donner les benzimidazoles substitués en position 2.

Les cyanométhyl-2 benzimidazoles se transforment en esters éthyliques par traitement, à froid en solution dans l'éthanol absolu, par un courant de HCl gazeux.

Les cyanométhyl-2 benzimidazoles peuvent servir aussi à préparer les aminoéthyl-2 benzimidazoles primaires α-substitués par réduction par l'hydrure double de lithium et d'aluminium. Ces amines sont des liquides visqueux que nous avons isolés et identifiés sous forme de dipicrates,



PRODUITS PRÉPARÉS. — Leurs analyses ont été exécutées par le service de microanalyse du laboratoire de M. Quelet.

α-éthylcyanométhyl-2 benzimidazole (I; $R = C_2H_5$). — $C_{11}H_{11}N_3$ (obtenu par condensation de l'*o*-phénylènediamine et l'α-éthylcyanoacétate d'éthyle. Rdt 35 %. Solide blanc, F 200-202° (alcool).

α-(n-butyl) cyanométhyl-2 benzimidazole (I; $R = C_4H_9$). — $C_{13}H_{15}N_3$ (condensation de l'*o*-phénylènediamine et de l'α-butylcyanoacétate d'éthyle. Rdt 40 %. Solide blanc, F 158-159° (alcool dilué).

α-isobutylcyanométhyl-2 benzimidazole (I; $R = C_4H_9$). — $C_{13}H_{15}N_3$ (condensation de l'*o*-phénylènediamine de l'α-isobutylcyanoacétate d'éthyle. Rdt 38 %. Solide blanc, F 163-165° (alcool dilué).

Acide α-éthylbenzimidazoacétique (II; $R = C_2H_5$). — $C_{11}H_{12}N_2O_2$. Solide blanc, F 128-130°. Recristallise en aiguilles et fond définitivement à 157-159° qui est le point de fusion du propyl-2 benzimidazole ([2]). Rdt 46 %.

Acide α-butylbenzimidazoacétique (II; $R = C_4H_9$). — $C_{13}H_{16}N_2O_2$. Solide blanc, F 130°. Recristallise en prismes et fond au point de fusion du *n*-butyl-2 benzimidazole, F 160-162° [([2]), ([3])]. Rdt 56 %.

Acide α-isobutylbenzimidazoacétique (II; $R = C_4H_9$). — $C_{13}H_{16}N_2O_2$. Cet acide n'est pas isolable, mais peut être transformé, par chauffage en suspension dans l'eau, en isopentyl-2 benzimidazole. Solide blanc, F 150-151°. Rdt 50 %.

α-éthylbenzimidazoacétate d'éthyle (IV; $R = C_2H_5$). — $C_{13}H_{16}N_2O_2$. Aiguilles blanches, F 150-152° (alcool dilué) (Rdt 70 %). Picrate, F 162-164° (décomp.).

α-(n-butyl) benzimidazoacétate d'éthyle (IV; $R = C_4H_9$). — $C_{15}H_{20}N_2O_2$. Aiguilles blanches, F 108-110° (C_6H_6, éther de pétrole). Rdt 50 %. Picrate, F 154-156°.

α-isobutylbenzimidazoacétate d'éthyle (IV; $R = C_4H_9$). — $C_{15}H_{20}N_2O_2$. Aiguilles blanches, F 149-151° (alcool dilué). Rdt 29 %.

α-éthylaminoéthyl-2 benzimidazole (V; $R = C_2H_5$). — Dipicrate : $C_{23}H_{21}N_9O_{14}$, F 192-194° (décomp.). Rdt 25 %.

α-butylaminoéthyl-2 benzimidazole (V; $R = C_4H_9$). — Dipicrate : $C_{25}H_{25}N_9O_{14}$, F 236-237° (décomp.). Rdt 30 %.

α-isobutylaminoéthyl-2 benzimidazole (V; $R = C_4H_9$). — Dipicrate : $C_{25}H_{25}N_9O_{14}$, F 258-260° (décomp.). Rdt 23 %.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

([1]) R. A. B. COPELAND et A. R. DAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1072.

([2]) W. O. POOL, H. J. HARWOOD et A. W. RALSTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 178.

([3]) R. SEKA et R. H. MULLER, *Monatsh*, 57, 1931, p. 97.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

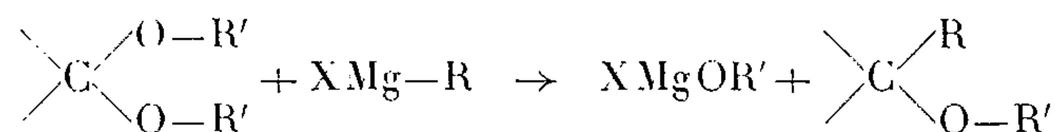
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organomagnésiens sur les acétals de l'aldéhyde acrylique; nouvelle méthode de synthèse d'aldéhydes.* Note (*) de MM. **Raymond Quelet**, **Pierre Berçot** et **Jean d'Angelo**, présentée par M. Marcel Delépine.

Un organomagnésien R—MgX réagit à chaud sur les acétals de l'acroléine en donnant, en général, un mélange de l'éther-oxyde α-éthylénique (produit normal) : R—CH(OR')—CH=CH₂ et de l'éther vinylique : R—CH₂—CH=CH—O—R'. La proportion de ce dernier augmente avec le degré d'encombrement du radical R.

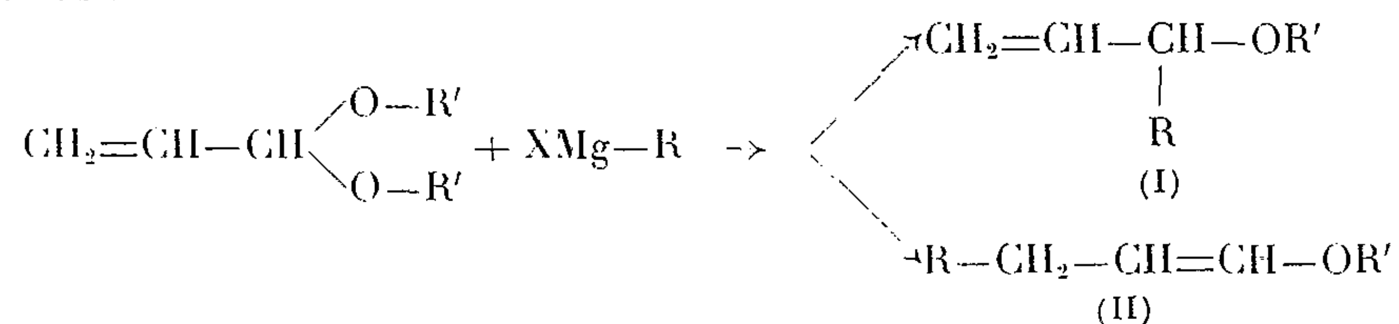
On sait que les organomagnésiens réagissent à chaud sur les acétals en donnant, par substitution nucléophile, les éthers-oxydes de l'alcool qui résulterait de l'action de ce même magnésien sur l'aldéhyde ou la cétone correspondant à l'acétal utilisé.

Signalée pour la première fois par Grignard [1] puis décrite en détails, simultanément par Späth [2] et par Tchitschibabine et Jelgasin [3], cette réaction qui ne s'effectue qu'à une température comprise, en général, entre 75 et 100°, a été, par la suite, utilisée dans diverses conditions par un certain nombre d'autres chimistes.

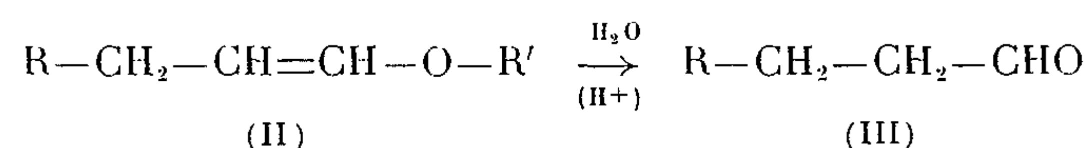
Elle se traduit par une substitution nucléophile qui se schématise de la façon suivante :



On pouvait donc penser que, dans le cas des acétals α-éthyléniques, le phénomène de « transposition allylique » était susceptible de se manifester sous la forme



C'est effectivement ce que nous avons constaté en étudiant l'action de divers organomagnésiens sur les acétals de l'aldéhyde acrylique. L'éther oxyde allylique (I), produit normal de la substitution, est en général accompagné de l'éther vinylique (II) qui, par hydrolyse, conduit à un aldéhyde propionique ω-substitué (III) :



Alors que ces recherches étaient en cours nous avons eu connaissance d'un travail effectué en Russie dans lequel les auteurs [4] décrivent l'action

du bromure de *n*-butylmagnésium sur l'acétal de l'acroléine. La condensation effectuée en l'absence de tout solvant leur a fourni avec un rendement global de 70 %, un mélange renfermant 27 % d'éther allylique et 73 % d'éther vinylique.

TABLEAU I.

R—MgX.	Solvants.	Rdt global (%) (*).	Composition du mélange obtenu. $CH_2{=}CH{-}CH(R){-}OC_2H_5$ (%).	$R{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}OC_2H_5$ (%).
$CH_3{-}MgI$	Éther, puis décaline	64	89	11
$C_2H_5{-}MgBr$	» » »	64	69	31
n-$C_3H_7{-}MgBr$	» » »	52	64	36
Iso-$C_3H_7{-}MgBr$	» » »	27	20	80
n-$C_4H_9{-}MgBr$	Éther, puis toluène	75	66	34
$(CH_3)_2CH{-}CH_2MgBr$	» » »	73	62	38
$CH_3{-}CH_2(CH_3)CH{-}MgBr$	» » »	48	35	65
$(CH_3)_3C{-}MgCl$	» » »	59	0	100
Cyclohexyl-MgBr	» » »	17	78	22
$C_6H_5{-}MgBr$	» » »	60	60	40
$(o)\,CH_3{-}C_6H_4{-}MgBr$	» » »	77	44	56
$CH_3{-}CH{=}CH{-}MgBr$	THF, puis toluène	10	?	Seul produit isolé
$CH_2{=}C(CH_3){-}MgBr$	THF, puis décaline	10	?	?

Le tableau I donne les rendements globaux et les proportions relatives des deux éthers-oxydes que nous avons obtenus par action de divers organomagnésiens sur l'acétal diéthylique de l'aldéhyde acrylique. Le mode opératoire utilisé était le suivant : le magnésien étant préparé dans les conditions habituelles en présence d'éther (ou de THF dans le cas d'un halogénure vinylique) on ajoute un égal volume d'un hydrocarbure (toluène, xylène ou décaline) et l'on distille le solvant léger jusqu'à ce que la température d'ébullition du mélange atteigne 100°. L'acétal est alors introduit goutte à goutte et le mélange est maintenu à 80° pendant 2 h. Après refroidissement, le produit de la réaction est repris par une solution saturée et froide de chlorure d'ammonium, extrait à l'éther et fractionné par distillation.

Les deux éthers isomères dont les points d'ébullition diffèrent en général d'environ 20° se séparent assez facilement par distillation sur une colonne à bande tournante. Ils ont été identifiés par leurs spectres infrarouges nettement différents et par le fait que les éthers vinyliques s'hydrolysent facilement en donnant les aldéhydes correspondants et fournissent directement les dérivés caractéristiques de ces derniers, et en particulier, les

dinitrophénylhydrazones. Il y a lieu d'ajouter que la chromatographie en phase vapeur de ces éthers vinyliques montre la présence de deux isomères (l'un étant en faible proportion) qui correspondent vraisemblablement aux formes *cis* et *trans*. Ce fait découle également de l'examen des spectres d'absorption infrarouge.

Le tableau I montre que la proportion d'éther vinylique formé au cours de la réaction dépend essentiellement de l'encombrement stérique au voisinage du carbone intervenant dans le radical R. Le résultat le plus remarquable est celui qu'on obtient avec le magnésien du chlorure de butyle tertiaire. La réaction normale semble ne plus se produire et l'on peut préparer avec un rendement de près de 60 % l'éther vinylique : *diméthyl*-4.4 *éthoxy*-1 *pentène*-1 [$C_9H_{18}O$, formule (II) avec $R = (CH_3)_3C$], liquide, É 147,5-151°,5, n_D^{22} 1,4250 qui s'hydrolyse en donnant un aldéhyde non encore décrit : *le diméthyl*-4.4 *pentanal* ($C_7H_{14}O$), liquide à odeur agréable, É 136-137°, n_D^{19} 1,4120, dinitrophénylhydrazone F 102°.

On constate, d'autre part, que la réaction se fait très mal avec les magnésiens vinyliques. Avec celui du bromo-1 propène-1, seul l'éther vinylique, *l'éthoxy*-1 *hexadiène*-1.4, ($C_8H_{14}O$), liquide incolore, $É_{118}$ 84-85°, n_D^{20} 1,4510 a pu être isolé avec un rendement de 10 % par rapport à l'acétal mis en œuvre. Il donne une dinitrophénylhydrazone F 85° $(C_{12}H_{14}N_4O)_4$ qui dérive de *l'hexène*-4 *al*-1.

TABLEAU II.

R—MgX.	Solvants.	Rdt global (%) (*).	Composition de mélange obtenu. $CH_2{=}CH{-}CH(R){-}O{-}(CH_2)_2OH$ (%).	$R{-}CH_2{-}CH_2{-}CH<(O{-}CH_2)(O{-}CH_2)$ (cyclique) (%).
CH_3—MgI	Éther, puis toluène	88	100	0
n-CH_4H_9MgBr	Éther, puis toluène	78	79	21

(*) Le rendement global est calculé par rapport à l'acétal mis en œuvre.

Dans le cas du magnésien du bromo-2 propène-1, nous avons obtenu avec un rendement de l'ordre de 10 % un mélange dans lequel l'éther vinylique a pu être mis en évidence après sa transformation en dinitrophénylhydrazone ($C_{12}H_{14}N_4O_4$, F 94°) du *méthyl*-4 *pentène al*-1.

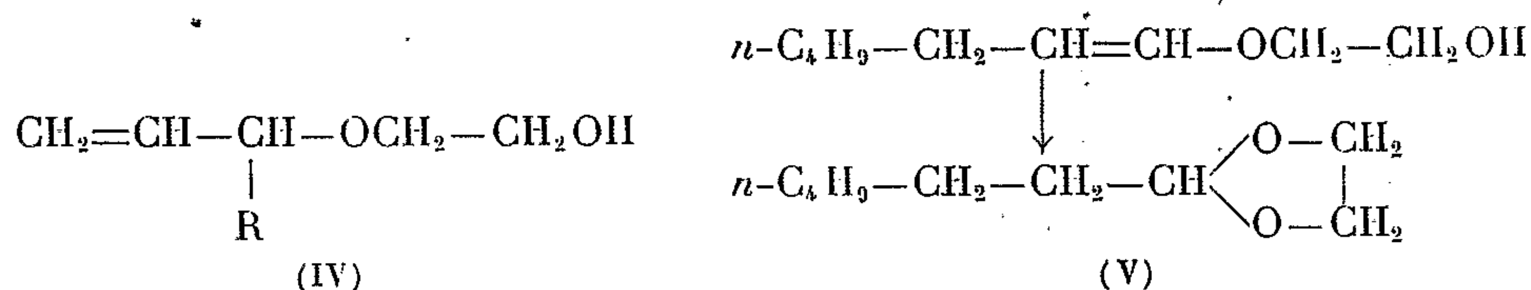
Les rendements médiocres fournis par ces magnésiens proviennent, d'une part, de la basicité du THF qui n'est que difficilement déplacé par l'acétal dans ses complexes halogénomagnésiens, d'autre part, d'une polymérisation notable des produits au cours de la distillation.

Dans le cas des magnésiens aliphatiques saturés, l'expérience montre que la dilution favorise la formation de l'éther vinylique sans modifier notablement le rendement global. En effectuant la réaction avec le bromure

de *n*-butylmagnésium (0,16 mole) et 15 g (0,115 mole) d'acétal diéthylique, on a noté les résultats suivants (après 2 h de chauffage à 80°) :

Volume de toluène (ml).	Rdt global (%).	Composition du mélange obtenu. Éther allylique (%) (IV).	Éther vinylique (%) (V).
70	71	67	33
230	74	52	48

Le tableau II montre qu'en remplaçant l'acétal diéthylique de l'acroléine par celui qu'on obtient avec le glycol (vinyl-2 dioxolane-1.3) la substitution normale est nettement favorisée. Celle-ci fournit un mono-éther allylique du glycol (IV); l'éther vinylique qui prend naissance dans la proportion de 21 % du mélange global avec le bromure de *n*-butylmagnésium s'isomérise en donnant l'acétal cyclique (V) (*n-hexyl*-2 *dioxolane*-1.3, $C_9H_{18}O_2$) dérivant de l'heptanal normal.



Ces recherches sont poursuivies; le comportement d'homologues et de dérivés de l'acétal acrylique est actuellement en cours d'étude. Un Mémoire détaillé dans lequel on trouvera les constantes physiques et les analyses de tous les produits préparés sera publié au *Bulletin de la Société chimique de France.*

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 23, n° 3, 1905, p. 612.

(2) *Monatsch. Chem.*, 35, 1914, p. 319; 36, 1915, p. 1; *Ber.*, 47, 1914, p. 760.

(3) *Ber.*, 47, 1914, p. 48 et 1843.

(4) Zakharkin et Savina, *Izvest. Akad. Nauk. U. R. S. S. Otdel. Khim. Nauk.*, 1963, p. 1693.

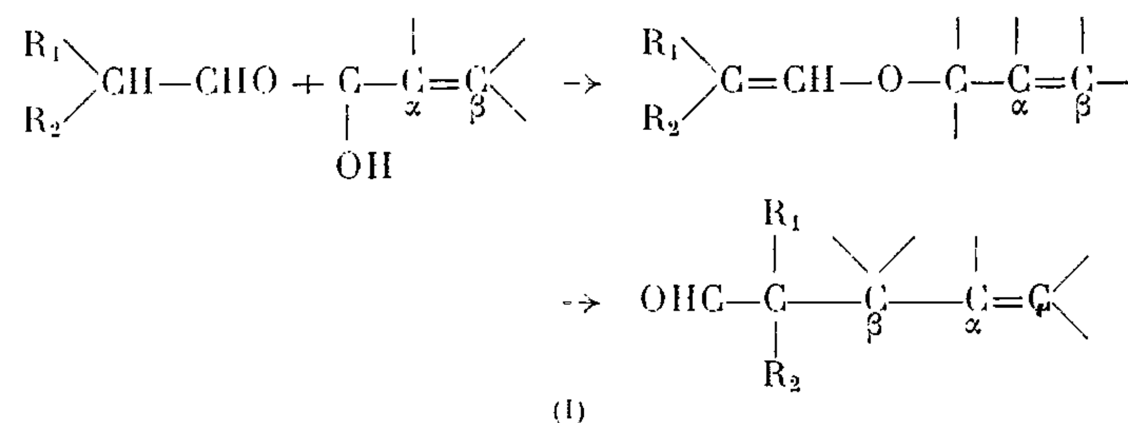
(*Laboratoire de Chimie Organique II de la Faculté des Sciences de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactivité comparée du formylcyclopentane et du formylcyclohexane vis-à-vis d'alcools α-éthyléniques.* Note (*) de MM. **Henri Normant** et **Pierre Cresson**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le formylcyclopentane, par condensation sur divers alcools α-éthyléniques conduit normalement aux formyl-1 alcényl-1 cyclopentanes. Dans les mêmes conditions, le formylcyclohexane se montre inerte.

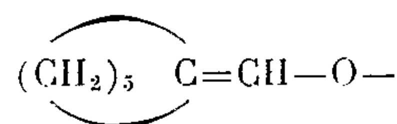
Nous avons montré, dans un précédent travail ([1]), la généralité de la condensation d'aldéhydes saturés α-ramifiés et d'alcools α-éthyléniques de toutes classes.

Les aldéhydes α-éthyléniques obtenus proviennent d'une transposition de Claisen des éthers vinylallyliques correspondants, suivant le schéma



Nous avions tenté, en vain, l'action de divers alcools : méthyl-buténols primaire et tertiaire, alcool cinnamique et phényl-vinyl-carbinol, etc., sur le *formylcyclohexane*.

Nous avions expliqué ces échecs par la difficulté, pour le cycle en C_6, d'admettre une double liaison exo :



dans l'éther (I).

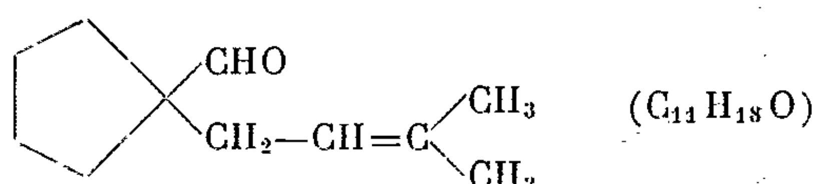
De nombreux travaux ([2]) établissent que le passage d'un carbone tétragonal à l'état trigonal s'effectue facilement dans les cycles à 5 et difficilement dans les cycles à 6.

Le corollaire de cette règle s'applique au passage inverse.

Les résultats thermodynamiques ([3]) sont en faveur d'une stabilité accrue des doubles liaisons exocycliques pour les cycles à cinq chaînons par rapport aux cycles à 6.

Nous avons effectué les mêmes essais avec le *formylcyclopentane* et avons constaté que la réaction de condensation a lieu dans tous les cas avec un excellent rendement.

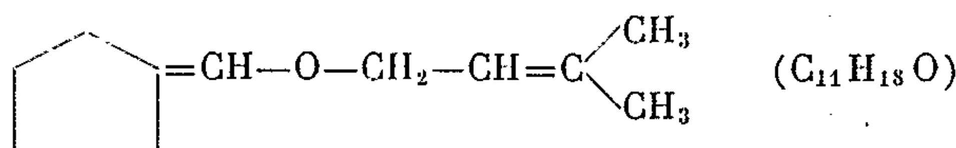
Comme avec l'isobutanal et l'aldéhyde hydratropique [1] les méthylbuténols primaire et tertiaire conduisent à deux isomères. L'alcool tertiaire donne le [méthyl-3 butène-2 yl]-1 formyl-1 cyclopentane.



$\text{É}_{0,1}$ 51; n_D^{25} 1,4692.

Analyse : calculé %, C 79,51; H 10,84; trouvé %, C 79,00; H 10,55.
2.4-DNPH, F 142°. Calculé %, N 16,18; trouvé %, N 16,32.
Spectre infrarouge : C=O 1730 cm⁻; δ_{CH} 1400-1460 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1680 cm^{-1}.

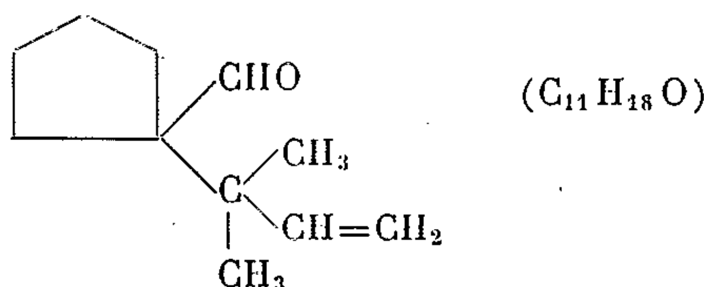
L'alcool primaire réagissant (en excès) sur le formylcyclopentane donne l'acétal correspondant que nous n'avons pas isolé. Nous l'avons traité directement par l'acide orthophosphorique concentré et avons obtenu l'éther vinylique :



$\text{É}_{0,05}$ 49,50; n_D^{25} 1,4798.

Analyse : calculé %, C 79,51; H 10,84; trouvé %, C 78,95; H 10,90.
Spectre infrarouge : $\nu_{=C-O}$ 1170 cm^{-1}.

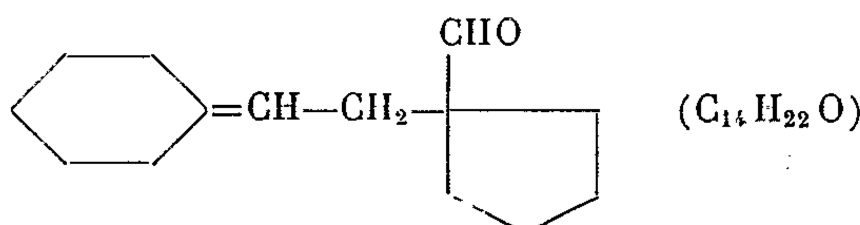
Cet éther se réarrange par chauffage en tube scellé en [diméthyl-1.1 propène-2 yl]-1 formyl-1 cyclopentane :



$\text{É}_{0,7}$ 45°; n_D^{25} 1,4738.

Analyse : calculé %, C 79,51; H 10,81; trouvé %, C 79,30; H 10,69.
2.4-DNPH, F 144°. Calculé %, N 16,18; trouvé %, N 16,37.
Spectre infrarouge : C=O 1730 cm^{-1}; $\nu_{C=C}$ 1645 cm^{-1}; δ_{CH} 920 et 1010 cm^{-1}; gem-di-Me 1380 cm^{-1} (doublet).

Nous avons opposé dans les mêmes conditions le formylcyclopentane au vinyl-1 hydroxy-1 cyclohexane qui a conduit, avec un excellent rendement au [cyclohexylidényl-2 éthyl]-1 formyl-1 cyclopentane :



$\text{É}_{0,05}$ 74-75°; n_D^{25} 1,4992.

Analyse : calculé %, C 81,55; H 10,67; trouvé %, C 81,61; H 10,73.
2.4-DNPH, F 137°. Calculé %, N 14,50; trouvé %, N 14,70.

La réaction de condensation du formylcyclopentane avec les alcools α-éthyléniques paraît donc générale.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(¹) P. Cresson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2618.

(²) H. C. Brown, R. S. Fletcher et R. B. Johannessen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 212; H. C. Brown et M. Borkowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1894; P. B. de la Mare et W. Klyne, *Progress in Stereochemistry*, Butterworths Pub., I, p. 104; H. C. Brown, J. H. Brewster et H. Schechter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 467.

(³) K. S. Pitzer, *Science*, 101, 1945, p. 672; J. E. Kilpatrick, K. S. Pitzer et R. Pitzer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2483; R. B. Turner et R. H. Garner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1424; A. C. Cope et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3153 et 82, 1960, p. 1770.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e et Laboratoire de Synthèse organique de l'E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

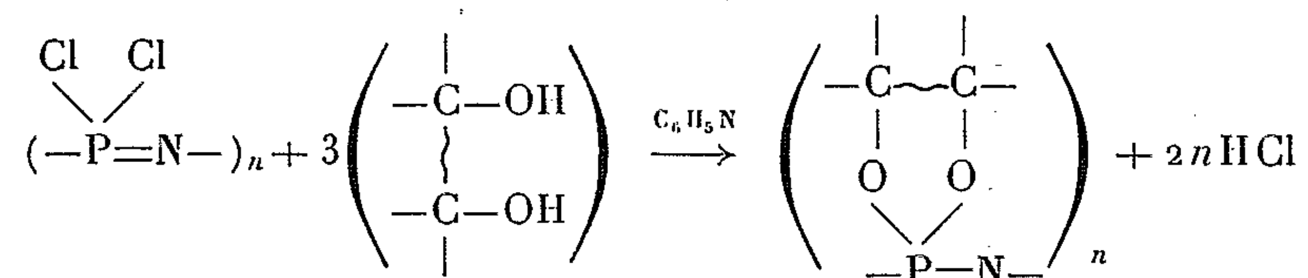
CHIMIE ORGANIQUE. — *Produits résultant de l'action de divers glycols sur les chlorures de phosphonitrile trimère et tétramère.* Note (*) de MM. **René Pornin** et **Jacques Parrod**, présentée par M. Georges Champetier.

En milieu pyridique, les α, β et γ-glycols réagissent sur les chlorures de phosphonitrile trimère et tétramère avec élimination d'acide chlorhydrique et fermeture de cycles sur les atomes de phosphore. Les produits ainsi formés, sont en général bien cristallisés. Ils réagissent sur SO_2Cl_2 en régénérant le chlorure de phosphonitrile correspondant.

La formation de tripyrocatéchophosphazène et de tétrapyrocatéchophosphazène, respectivement à partir d'hexachlorocyclophosphazatriène et d'octachlorocyclophosphazatétraène (chlorures de phosphonitrile trimère et tétramère), en milieu pyridique, a fait l'objet d'une Note précédente [1].

Nous avons réussi à généraliser ces réactions, en remplaçant le diphénol par divers dialcools; ce sont l'éthanediol-1.2, le propanediol-1.2, le butanediol-2.3, le méthyl-2.3 butanediol-2.3 (pinacol), le cyclohexanediol-1.2, le propanediol-1.3 et le butanediol-1.4.

La réaction s'écrit, de façon générale pour $n = 3$ ou 4 :



Le procédé utilisé est celui que nous avons décrit dans le cas de la pyrocatéchine.

Nous indiquons ci-dessous les composés isolés.

Tri-(éthanedioxy-1.2)-triphosphazatriène. — Obtenu à partir de l'éthanediol-1.2, le produit brut est purifié par plusieurs cristallisations dans le diméthylformamide; le rendement final atteint 57 %. Il se présente en aiguilles blanches se décomposant sans fondre au-dessus de 200°, solubles dans le diméthylformamide et l'acide acétique, pratiquement insolubles dans les autres solvants.

Analyse : $C_6H_{12}O_6P_3N_3$:

	C.	H.	N.	P.	O.
Calculé %	22,85	3,80	13,33	29,52	30,47
Trouvé %	22,60	4,01	13,41	29,32	30,10

Masse moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique : 307 (calc. 315).

Tétra-(éthanedioxy-1.2)-tétraphosphazatétraène. — On l'obtient, dans des conditions identiques, à partir de chlorure de phosphonitrile tétramère et d'éthanediol-1.2. Ses propriétés sont voisines de celles du trimère.

Masse moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique : 412 (calc. 420).

*Tri-(propanedioxy-*1.2*)-triphosphazatriène.* — Obtenu à partir de propanediol-1.2 le produit brut est purifié par trois cristallisations, chacune étant effectuée dans un solvant différent : diméthylformamide, chloroforme, benzène. Les cristaux ainsi isolés, avec un rendement de 65 %, se décomposent dans fondre au-dessus de 220°; ils sont solubles dans le diméthylsulfoxyde, le sulfure de carbone et la pyridine, insolubles dans les éthers, les alcanes et l'eau.

Analyse : $C_9H_{18}O_6N_3P_3$:

	C.	H.	N.	P.
Calculé %................	30,25	5,04	11,76	26,05
Trouvé %................	30,39	5,85	11,28	26,54

Ce produit est un mélange des deux isomères prévisibles, respectivement *cis* et *trans*.

Effectivement, par précipitation fractionnée à l'aide d'eau, d'une solution du dérivé précédent dans le diméthylformamide, il est possible de séparer deux produits. Le composé le moins soluble se décompose au-dessus de 250°.

Analyse : $C_9H_{18}O_6N_3P_3$:

	C.	H.	N.	P.
Calculé %................	30,25	5,04	11,76	26,05
Trouvé %................	30,40	5,65	11,42	26,10

Masse moléculaire trouvée : 364 $M_{théor}$ 357

Le second, plus soluble, mais moins stable, se décompose au-dessus de 135°.

Analyse : $C_9H_{18}O_6N_3P_3$:

	C.	H.	N.	P.
Calculé %................	30,25	5,04	11,76	26,05
Trouvé %................	30,20	5,48	11,30	26,48

Masse moléculaire trouvée : 369 $M_{théor}$ 357.

*Tétra-(propanedioxy-*1.2*)-tétraphosphazatétraène.* — Obtenu, dans des conditions identiques avec un rendement faible (14 %) à partir de chlorure de phosphonitrile tétramère et d'éthanediol-1.2, ce dérivé, $F_{déc}$ 220°, est moins soluble que son homologue trimère.

*Tri-(butanedioxy-*2.3*)-triphosphazatriène.* — Obtenu à partir du butanediol-2.3, le produit brut est purifié par cristallisation dans le chloroforme, puis dans le benzène. Le rendement final est de 38 %. Il forme des cristaux en bâtonnets se décomposant à 180°, solubles dans le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, l'acétone et l'alcool éthylique, insolubles dans les alcanes, les éthers-oxydes et l'eau.

Analyse : $P_3N_3O_6C_{12}H_{24}$:

	C.	H.	N.	P.	O.
Calculé %................	36,10	6,01	10,60	23,30	24,06
Trouvé %................	36,28	6,44	10,81	23,52	23,94

Masse moléculaire par cryoscopie dans le benzène : 417 (calc. 396).

Tri-(méthyl-2.3 butanedioxy-2.3)triphosphazatriène. — Obtenu à partir du pinacol, le rendement après trois cristallisations est de 48 %. Il forme des cristaux en aiguilles fondant à 201°, solubles dans la plupart des solvants usuels.

Analyse : $C_{18}H_{36}O_6P_3N_3$:

	C.	H.	N.	P.	O.
Calculé %................	44,72	7,45	8,69	19,25	19,87
Trouvé %................	44,80	7,47	8,75	19,10	19,90

Masse moléculaire par cryoscopie dans l'acide acétique : 488 (calc. 483).

Tri-(cyclohexanedioxy-1.2)-triphosphazatriène. — Obtenu à partir du cyclohexanediol-1.2 *cis*, le produit, cristallisé en fines aiguilles, est soluble dans le benzène, le chloroforme et le diméthylformamide.

Analyse : $C_{18}H_{24}O_6P_3N_3$:

	C.	H.	N.	P.
Calculé %................	45,84	5,09	9,09	19,74
Trouvé %................	46,03	5,30	9,27	20,01

Tri-(propanedioxy-1.3)-triphosphazatriène. — Obtenu à partir de propanediol-1.3 avec un rendement de 68 %, après recristallisation dans le diméthylformamide. Ce produit, F 280°, est peu soluble dans la plupart des solvants usuels.

Analyse : $C_9H_{18}O_6N_3P_3$:

	C.	H.	N.	P.
Calculé %................	30,25	5,04	11,76	26,05
Trouvé %................	30,01	5,71	11,35	26,10

Tri-(butanedioxy-1.4)-triphosphazatriène. — Obtenu avec un rendement voisin de 30 % après recristallisation dans le diméthylformamide, ce composé, F 210°, est peu soluble dans la plupart des solvants usuels.

Analyse : $C_{12}H_{24}O_6P_3N_3$:

	C.	H.	N.	P.	O.
Calculé %................	36,10	6,01	10,60	23,30	24,06
Trouvé %................	36,80	6,20	10,70	23,40	24,61

Les liaisons du phosphore à l'oxygène dans les composés qui viennent d'être décrits, présentent une certaine labilité. Ils réagissent en effet, rapidement, à la température ordinaire, sur le chlorure de sulfuryle, en solution dans le xylène; ensuite, par évaporation et recristallisation des résidus dans l'heptane, on obtient le chlorure de phosphonitrile correspondant.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(¹) J. PARROD et R. PORNIN, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3022.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

MINÉRALOGIE. — *Sur une séricitisation hydrothermale singulière du granite dans les Pyrénées de l'Aude.* Note (*) de M. **Spiros Aranitis**, présentée par M. Jean Orcel.

La substance minérale constituant le gisement dit de « talc » de Counozouls (Aude) est en réalité de la séricite, comme le montre l'étude minéralogique et chimique, dont les résultats sont exposés ici.

Au cours d'une étude comparative des gisements de talc pyrénéens, j'ai eu l'occasion d'observer un cas singulier de séricitisation totale de granite, d'une nature vraisemblablement hydrothermale. Le granite est graduellement transformé en une masse constituée de séricite dans sa presque totalité : la matière est si fine et homogène qu'elle a été considérée jusqu'ici comme du talc et même exploitée comme telle.

Ce gisement de « prétendu-talc » se situe au Nord du village de Counozouls, Aude, sur la bifurcation de la route d'Axat vers Roquefort et vers le col de Jau. En ce lieu existe une vieille carrière où eut lieu une petite exploitation de « talc ». En dehors de ce gisement il en existe deux autres au Sud de Counozouls : l'un situé sur le côté Est de la route montant au village, et l'autre à l'Ouest de la route du col de Jau. Ces deux gisements ont fait l'objet de quelques travaux de recherches.

La région de Counozouls fait partie de la bordure septentrionale du granite de Quérigut-Millas, là où cette bordure est croisée par la zone de failles Nord-Sud séparant le massif granitique en deux grands éléments. Contrairement à la forte altération que le granite a subi généralement le long de sa bordure septentrionale (Lacroix, 1900) ([6]), il est sain au voisinage de la carrière et se présente comme un granite à biotite de grain moyen et d'aspect banal. Son contact avec les calcaires dévoniens est normal au Nord de la carrière, avec le métamorphisme caractéristique développant des grenats dans le calcaire. Au contraire, à l'Ouest de la carrière, le contact est tectonique et le calcaire forme une falaise subverticale, dirigée Nord-Sud, le long d'une faille qui limite le granite et borde la carrière (*fig.*). Le granite a subi une forte cataclase le long du contact tectonique et est devenu schisteux sur une largeur de 6 à 8 m. Cette faille fait partie de la zone failleuse importante évoquée ci-dessus.

La matière considérée comme talc se rencontre dans le granite sous forme d'un gros filon parallèle à la faille et à 3 ou 4 m de distance de celle-ci, c'est-à-dire dans le granite cataclastique. La coupe est la suivante de l'Ouest à l'Est (*fig.*) :

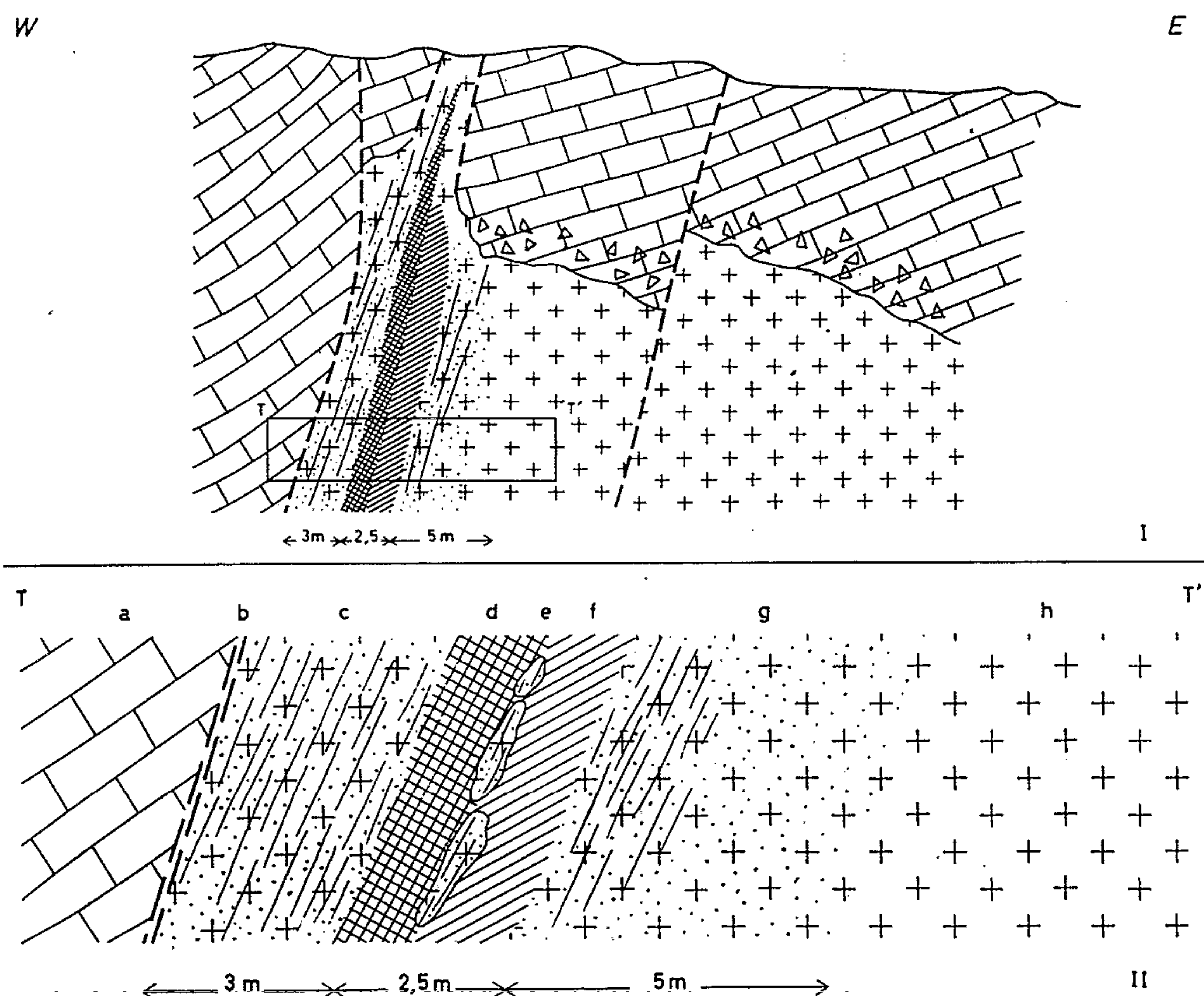
a. Clacaires cristallins du Dévonien, sans phénomènes apparents de métamorphisme de contact.

b. Faille sur laquelle on distingue facilement les stries du mouvement.

c. Zone de 3 m environ de granite schisteux et fortement séricitisé. Cette roche est constituée d'une masse olivâtre dans laquelle on distingue des granules blancs feldspathiques. Il s'agit très probablement du matériau que Lacroix (1900) signale sous le nom de « pseudophite ».

d. Zone de 0,5 à 1 m formée d'une matière schisteuse homogène de couleur olivâtre.

e. Zone large de 0 à 1 m constituée de blocs de granite en partie séricitisé.



Coupe transversale de la carrière de Counozouls (I)
et agrandissement situant les prélèvements dans la carrière (II).

f. Zone de 0,8 à 1 m d'une matière homogène et schisteuse blanc verdâtre.

g. Zone de 3 à 5 m de granite fortement cataclastique ou schisteux et en partie séricitisé.

h. Granite normal, parfois plus ou moins cataclastique.

Ce sont les zones *d* et *f* qui ont fait l'objet d'exploitation de « talc » et sont mentionnées comme tel par Lacroix (1900) et Capdecomme (1950) [4]. L'examen macroscopique de cette matière suggère bien qu'il s'agit de talc. L'examen microscopique ne permet pas la détermination de

sa vraie nature, car les caractères optiques de la séricité fine en masse homogène ne la différencient guère du talc. L'étude au microscope des échantillons successifs de la coupe permet d'observer une transformation graduelle des composants du granite en une masse de très fines paillettes du minéral qui s'est révélé être de la séricite. La transformation attaque d'abord les plagioclases, puis le quartz, enfin le microcline. La biotite est graduellement chloritisée. Un peu de clinochlore se montre dans le produit final.

Le minéral en paillettes déterminé par les méthodes thermiques [Mackenzie (1957)] (7), les diagrammes de rayons X, ainsi que par des analyses chimiques (1), n'est pas un talc mais une muscovite.

Le tableau ci-joint donne les résultats des analyses chimiques de cinq échantillons : n° 1, granite typique; n° 2, zone *g*; n° 3, zone *c*; n° 4, zone *d*; n° 5, zone *f*. De ces analyses et du calcul de la composition minéralogique modale suivant la méthode Niggli (Burri, 1959) (2), il ressort que la matière dont se compose le « talc » de Counozouls est essentiellement de muscovite (séricite) et en partie de clinochlore. Elles montrent aussi la séricitisation graduelle du granite. Deux autres gisements de « talc » de Counozouls présentent les mêmes caractères que celui de la carrière, mais sont moins importants.

La séricitisation complète du granite s'observe à l'intérieur de sa zone de mylonitisation et parallèlement à la faille. Elle représente donc un phéno-

Analyses chimiques et valeurs « Niggli ».

	SiO_2.	Al_2O_3.	Fe_2O_3.	CaO.	MgO.	Na_2O.	K_2O.	H_2O.	H_2O+.	TiO_2
1.......	65.55	15.60	3,50	1,95	2.40	2,65	5,50	0,35	2,05	0,50
2.......	57,50	20,50	2.25	0,70	2.50	0,30	12,00	0,30	3,00	0,25
3.......	51.60	27,20	2,35	0,55	2.10	0,20	11,40	0,60	3,30	–
4.......	47,40	30,10	0,95	1,80	2,70	0,15	9,50	0,45	5,80	0.80
5.......	48,15	30,60	0,25	0,85	2,60	0,15	9,60	0,90	5,90	–

	si.	*al.*	*fm.*	*c.*	*alk.*	*mg.*	*k.*
1.............	278	38,9	26.5	8,9	25,7	0,58	0,58
2.............	220	46,2	20,7	2,8	30,3	0,97	0,69
3.............	177	55.3	16,9	2,1	25,7	0,97	0,63
4.............	155	58,0	15.5	6,3	20,2	0,98	0,85
5.............	165	61,7	13,8	3,1	21,4	0,98	0,95

Analyste : Laboratoire de Chimie du B. R. G. M., M. Grillot.

Composition minéralogique modale calculée.

	Q.	Or.	Ab.	An.	Bi.	Ms.	Kl.	Acces.
1............	23,2	22,7	24,5	10,0	9,3	6,2	–	4,1
2............	6,7	55,0	2,8	3,5	7,5	19,7	4,6	0,2
3............	4,1	30,7	1,7	3,0	6,8	49,4	4,3	–
4............	7,7	3,0	1,2	–	3,2	75,0	7,4	2,5
5............	8,9	3,3	1,4	–	1,3	76,6	7,7	0,8

mène indépendant de la formation du granite et a eu lieu après les mouvements tectoniques verticaux ayant produit la faille. Cette séricitisation n'a pas attaqué uniquement les feldspaths, comme il est banal pour ces minéraux, mais aussi le quartz qu'on sait difficilement altérable. Winchell (1956) ([8]) écrit que le quartz est l'un des minéraux les plus stables, et il ne mentionne pas d'exemple de séricitisation de celui-ci. Cependant Kerr (1959) ([5]) signale comme phénomène très rare le remplacement du quartz par de la séricite. Enfin, d'après les analyses chimiques, l'évolution du granite de la carrière correspond à une augmentation graduelle d'aluminium et de potassium, conforme au degré de séricitisation et à une diminution parallèle de silicium, sodium et calcium. Ces transformations ne peuvent s'expliquer par le seul départ de quelques éléments chimiques, ni par échange de ces derniers avec d'autres empruntés au granite voisin. Il semble probable que l'augmentation en aluminium et potassium soit due à un apport par des solutions hydrothermales ayant circulé dans la faille, et la dimunution en silicium, sodium et calcium au départ de ces éléments entraînés par les mêmes solutions.

La température des solutions était relativement haute, si l'on considère la stabilité du quartz dans les conditions météoriques habituelles. Cependant, il ne faut pas perdre de vue que les dernières données expérimentales ont montré la possibilité de certaines transformations du quartz à faibles températures. Ainsi S. Caillère, S. Hénin et H. Besson (1963) ([3]) ont réussi la transformation de quartz en antigorite par réaction de solutions riches en magnésium à 100°C environ. Mais je n'ai pas trouvé de références expérimentales sur la séricitisation du quartz.

En conclusion, les gisements de Counozouls, considérés jusqu'à présent comme formés de talc, sont en réalité formés de séricite. Ce minéral est dû à la séricitisation totale des constituants du granite sous l'influence de solutions hydrothermales. Ce phénomène semble peu usuel, notamment en ce qui concerne le séricitisation du quartz.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) Les analyses physiques ont été réalisées au Laboratoire de Minéralogie du Muséum national d'Histoire naturelle, sous la direction de Mlle S. Caillère, sous-directeur du Laboratoire, par Mme Chassinat et M. Barrandon. Les analyses chimiques ont été faites au Laboratoire du B. R. G. M., sous la direction de M. Grillot.

(2) C. BURRI, *Petrochemische Berechnungsmethoden auf equivalenter Grundlage*, Stuttgart, 1959.

(3) S. CAILLÈRE, S. HÉNIN et H. BESSON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 208.

(4) L. CAPDECOMME, *Bull. Soc. Hist. nat. Toulouse*, 85, 1950, p. 313.

(5) P. F. KERR, *Optical mineralogy*, 1959.

(6) A. LACROIX, *Bull. Carte géol. Fr.*, 11, n° 71, 1900.

(7) R. MACKENZIE, *The differential thermal investigation of clays*, Min. Soc. London, 1957.

(8) A. a. H. WINCHELL, *Elements of optical mineralogy*, 1956.

(*Laboratoire de Minéralogie du Muséum national d'Histoire naturelle
et Laboratoire de Géologie appliquée
de l'École nationale supérieure des Mines de Paris.*)

MINÉRALOGIE APPLIQUÉE. — *Sur l'hétérogénéité des laitiers « vitreux » de fonte Thomas provenant d'un haut fourneau d'allure de marche normale.* Note (*) de MM. **Pierre-Claude Aitcin** et **Jean-Claude Maso**, transmise par M. Léopold Escande.

Les laitiers « vitreux » de fonte Thomas, dont la composition chimique est à peu près constante sont obtenus par trempe. Nous avons constaté qu'ils ne sont pas homogènes et distingué trois phases solides. Des analyses thermiques différentielles ont montré qu'elles se différencient par leur degré de vitrification. Après recristallisation, elles donnent naissance à une mélilite accompagnée de silicate monocalcique en faible proportion.

1. *Aspect macroscopique d'un sable de laitier vitreux de fonte Thomas.* — L'examen macroscopique d'un sable de laitier vitreux de fonte Thomas provenant d'un haut fourneau d'allure de marche normale permet de distinguer visuellement trois sortes de grains :

— des grains brun noir, très durs;

— des grains jaune clair, très friables;

— des grains gris de dureté intermédiaire.

Les proportions de ces trois constituants sont variables d'un laitier à un autre et dépendent de l'allure de marche du haut fourneau ([1]) : si cette dernière est anormalement froide ce sont les grains noirs qui dominent, si elle est excessivement chaude ce sont les grains jaunes qui sont les plus nombreux. Dans des conditions de marche normale ce sont les grains gris qui dominent.

2. *Analyse chimique.* — Le tableau suivant donne les compositions chimiques de trois échantillons types.

		Élément.								
		SiO_2.	Al_2O_3.	FeO.	MnO.	P_2O_5	CaO.	MgO.	S^{--}	$\frac{CaO}{SiO_2}$.
Grains.	Gris....	33,55	17,35	0,51	0,70	0,15	41,80	4,08	0,84	1,24
	Jaunes...	32,95	16,70	0,45	0,50	0,09	43,40	4,23	0,97	1,32
	Noirs...	32,30	17,30	1,79	0,86	0,87	41,30	3,76	0,68	1,28

L'examen de ce tableau nous permet de tirer les conclusions suivantes :

a. Les compositions des trois échantillons sont très voisines en ce qui concerne les constituants essentiels (CaO, SiO_2, Al_2O_3, MgO).

b. La teneur en FeO, MnO, P_2O_5, S^{--} des grains gris est toujours comprise entre celle des grains noirs et des grains jaunes. Les grains gris constituent bien une phase intermédiaire.

c. La teinte plus sombre des grains noirs s'explique par leur plus forte teneur en FeO et MnO. Dans les parties les plus froides du haut fourneau ces deux oxydes ne sont pas totalement réduits et passent ainsi en plus grande proportion dans le laitier.

d. L'indice de basicité (Ca O)/(Si O_2) un peu plus élevé des grains jaunes s'explique par le fait que dans les parties les plus chaudes de l'ouvrage, la fonte peut déjà commencer à réduire une certaine quantité de silice, ce qui en diminue le taux dans le laitier ([2]).

3. *Examen au microscope polarisant et aux rayons X.* — Un examen au microscope polarisant de chacune des trois catégories de grains de laitier a montré une biréfringence roulante assez faible, due aux contraintes

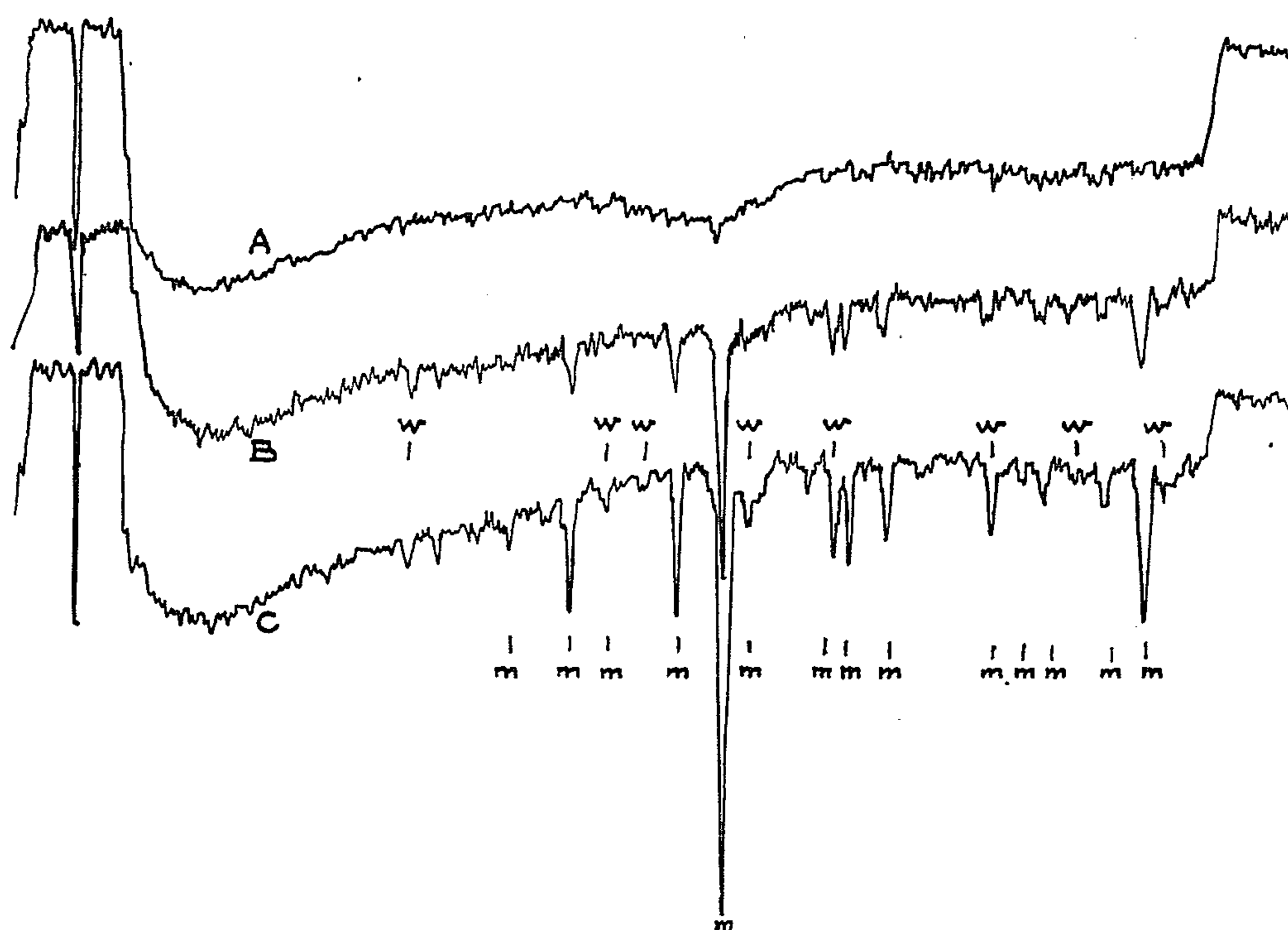


Fig. 1.
A, grains noirs vitreux; B, grains gris portés à 890°C;
C, laitier vitreux après recristallisation 1000°C; *w*, wollastonite; *m*, mélilite.

résultant de la trempe ([3]). L'étude des diagrammes de rayons X correspondants a montré dans tous les cas l'existence d'un halo de diffraction dont l'emplacement correspond à celui de la raie la plus intense de la mélilite 2,86 Å (2,1, 1). Le diagramme relatif aux grains noirs présente même à cet emplacement l'ébauche d'une raie de très faible intensité (*fig.* 1A). Nous serions ainsi en présence d'une forme vitreuse dans laquelle s'amorce à des degrés divers, suivant le type de grain, la cristallisation de la mélilite.

4. *Analyse thermique différentielle.* — Cette technique a déjà été appliquée avec succès aux laitiers ([4]). Il nous a paru intéressant de profiter des observations précédentes pour préciser le sens des diagrammes que nous avons réalisés. Les températures initiales et finales et l'allure générale

des pics de recristallisation observés sur les diagrammes (*fig.* 2), permettent de confirmer les différences de degré de cristallisation et d'en donner une représentation plus nette. Les diagrammes de rayons X réalisés sur les poudres ainsi traitées, après leur recristallisation (1000°C) font, dans les trois cas, apparaître un mélange de mélilite et de silicate monocalcique (s'apparentant à la wollastonite [5]) (*fig.* 1-B).

1° Le début de la recristallisation dans les trois phases se fait à une température sensiblement équivalente, 840°C.

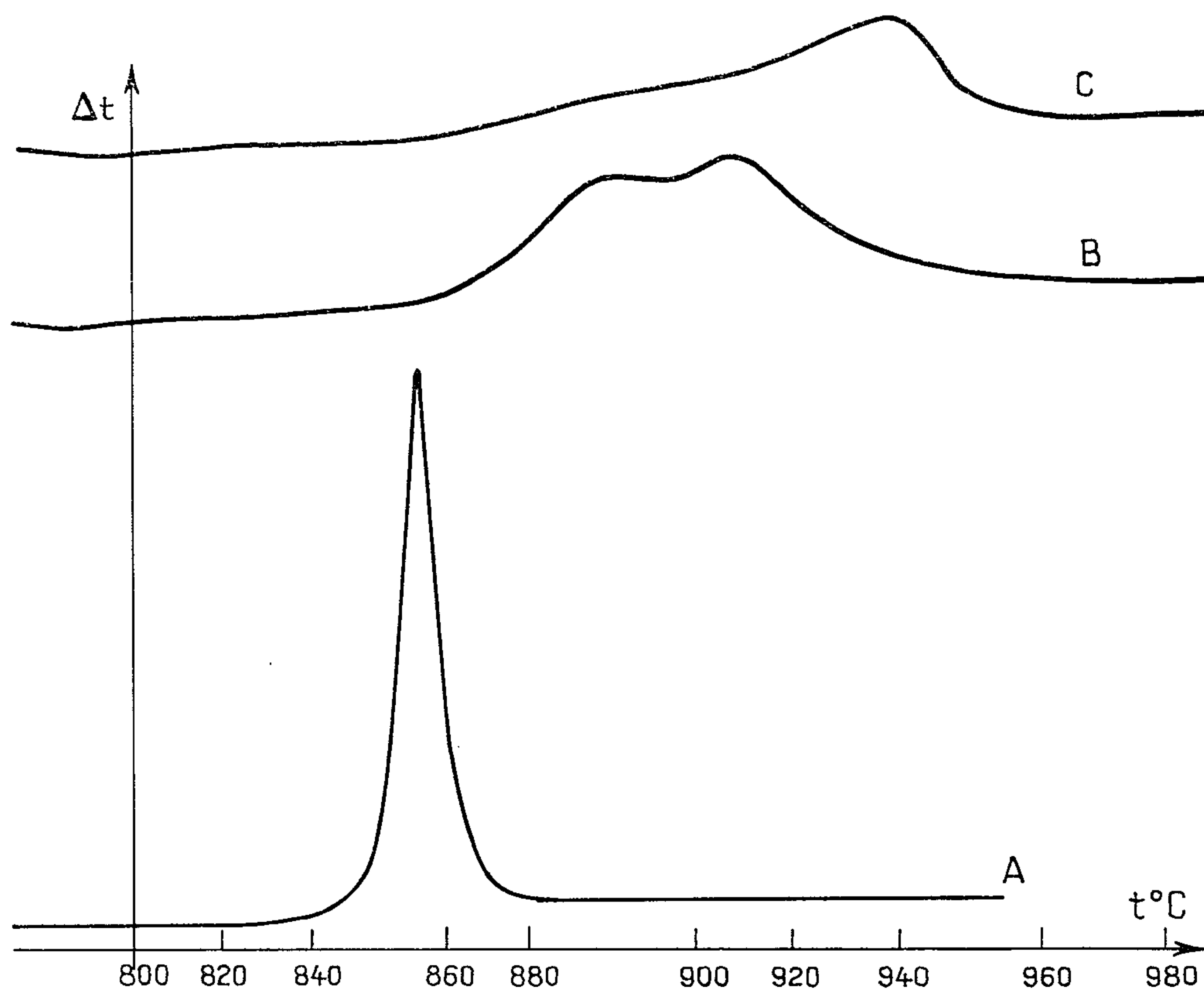


Fig. 2.
A, grains noirs; B, grains gris; C, grains jaunes.

2° La température finale de recalescence est relativement basse pour les grains noirs, 870°C. La réaction rapide et brutale : pic très étroit et intense, s'explique par l'abondance de germes cristallins (*fig.* 2-A).

3° La recristallisation des grains gris se fait en deux étapes, commençant par la cristallisation de la mélilite dont les germes existaient, suivie de façon distincte par celle du silicate monocalcique vers 890°C (*fig.* 2-B), ainsi que le montrent les diagrammes de rayons X réalisés sur deux échantillons de poudre portés respectivement à 890 et 1000°C (*fig.* 1-B et 1-C). Le crochet enregistré s'étale jusqu'à une température de 940°C environ, ce qui dénote un degré de vitrification plus poussé que dans le cas précédent.

4° Les grains jaunes présentent un crochet qui s'amorce lentement et s'étale sur un large intervalle de température (*fig.* 2-C), il ne prend toute son ampleur que vers 940°C pour se terminer vers 960°C. Ceci s'explique par l'absence de germes cristallins dans cette phase qui est aussi la mieux vitrifiée, lors de la trempe.

Conclusion. — Nous avons montré que les sables de laitier vitreux de fonte Thomas sont en général constitués de trois catégories de grains dont les proportions relatives dépendent des conditions de marche du haut fourneau. Leur composition chimique est à peu près équivalente en ce qui concerne les éléments mineurs. Elles se distinguent essentiellement par un état plus ou moins poussé de développement des cristallites de mélilite au sein de la matière vitreuse. Nous avons observé enfin que la cristallisation de la mélilite sous l'effet d'une élévation de température précède nettement celle du silicate monocalcique dans les phases les moins riches en germes.

Cette étude qui permet de distinguer par des caractères structuraux trois types de grains dans un laitier vitreux de fonte Thomas d'allure de marche normale, est de nature à expliquer les différences de comportement que nous avons mises en évidence dans l'utilisation des laitiers vitreux, comme sable correcteur de mortiers et bétons.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) L. Blondiau, *Revue des matériaux de construction*, n° 439, mai 1962, p. 65.
(2) J. Roquejoffre, *Revue des matériaux de construction*, n° 512, mai 1958, p. 133.
(3) B. Long, *Le verre*, édition de la *Revue d'Optique*, 1951, p. 1 à 10.
(4) B. Courtault, *Publication technique du C.E.R.I.L.H.*, n° 140, p. 152 à 156.
(5) H. Lafuma, *Liants hydrauliques*, Dunod, Paris, 1952, p. 6.

(*Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences, 39, allées Jules Guesdes, Toulouse.*)

MINÉRALOGIE APPLIQUÉE. — *Sur les microfissures de roches soumises à des efforts uniaxiaux.* Note (*) de M. **René Pérami**, transmise par M. Léopold Escande.

On présente une méthode d'étude des variations de l'état de microfissuration et les premiers résultats obtenus au laboratoire à l'aide de cette méthode lors de la compression simple d'éprouvettes de roches cylindriques ayant 40 mm de diamètre et 40 à 50 mm de hauteur.

L'étude des microfissures dans les roches intéresse tout aussi bien leurs propriétés mécaniques que leurs propriétés chimiques (1). Les techniques microscopiques (2) donnent un aspect essentiellement qualitatif des discontinuités existant dans les divers constituants minéraux. Aussi nous a-t-il paru nécessaire d'aborder systématiquement l'étude quantitative de la microfissuration et celle de son évolution dans une roche soumise à des contraintes connues.

Méthode d'étude des variations de l'état de microfissuration. — Différents procédés ont déjà été préconisés pour déceler l'apparition des fissures en cours de compression. Signalons parmi les plus récents la mesure d'accroissement des déformations (3) et l'enregistrement des variations de la vitesse du son (4).

La mesure de la perméabilité apparente à l'air (5), déjà employée dans les études d'altérabilité, nous paraît la mieux adaptée à l'étude des microfissures. Elle fournit en effet une estimation globale de l'importance du réseau fissuré, mais elle ne suffit pas.

Il faut différencier l'apparition simultanée d'une multitude de microfissures de celle d'une discontinuité unique de plus grande taille, capable de provoquer le même accroissement de perméabilité.

Aussi avons-nous mis au point une technique d'enregistrement acoustique des craquements émis par l'éprouvette. La comparaison de l'amplitude des bruits permet d'apprécier l'importance relative des fissures induites. Afin de préciser leurs relations éventuelles avec les déformations axiales, nous mesurons ces dernières à l'aide de deux comparateurs au 1/1000 de millimètre. Les déformations transversales sont étudiées séparément.

Ainsi, pour définir l'évolution de l'état de microfissuration, nous suivons simultanément les variations des trois paramètres :

— perméabilité apparente à l'air;
— intensité des craquements émis par la roche;
— déformations axiales de l'éprouvette.

Un appareillage spécial a été conçu et mis au point. Il comprend un système générateur et stabilisateur de pression assurant la compression ou la décompression des éprouvettes suivant des lois définies et reproductibles d'une expérience à l'autre.

Pour effectuer les mesures au cours même de la charge, nous avons été amenés à réaliser un porte-éprouvette permettant simultanément la compression, les mesures de perméabilité et de déformation ainsi que la détection acoustique des craquements.

RÉSULTATS. — Nous avons expérimenté sur des granites et des calcaires cristallins préalablement soumis à une étude pétrographique.

1. *Variations de l'état de microfissuration au cours de la compression.* — Nous pouvons généralement distinguer plusieurs phases (*fig.* 1).

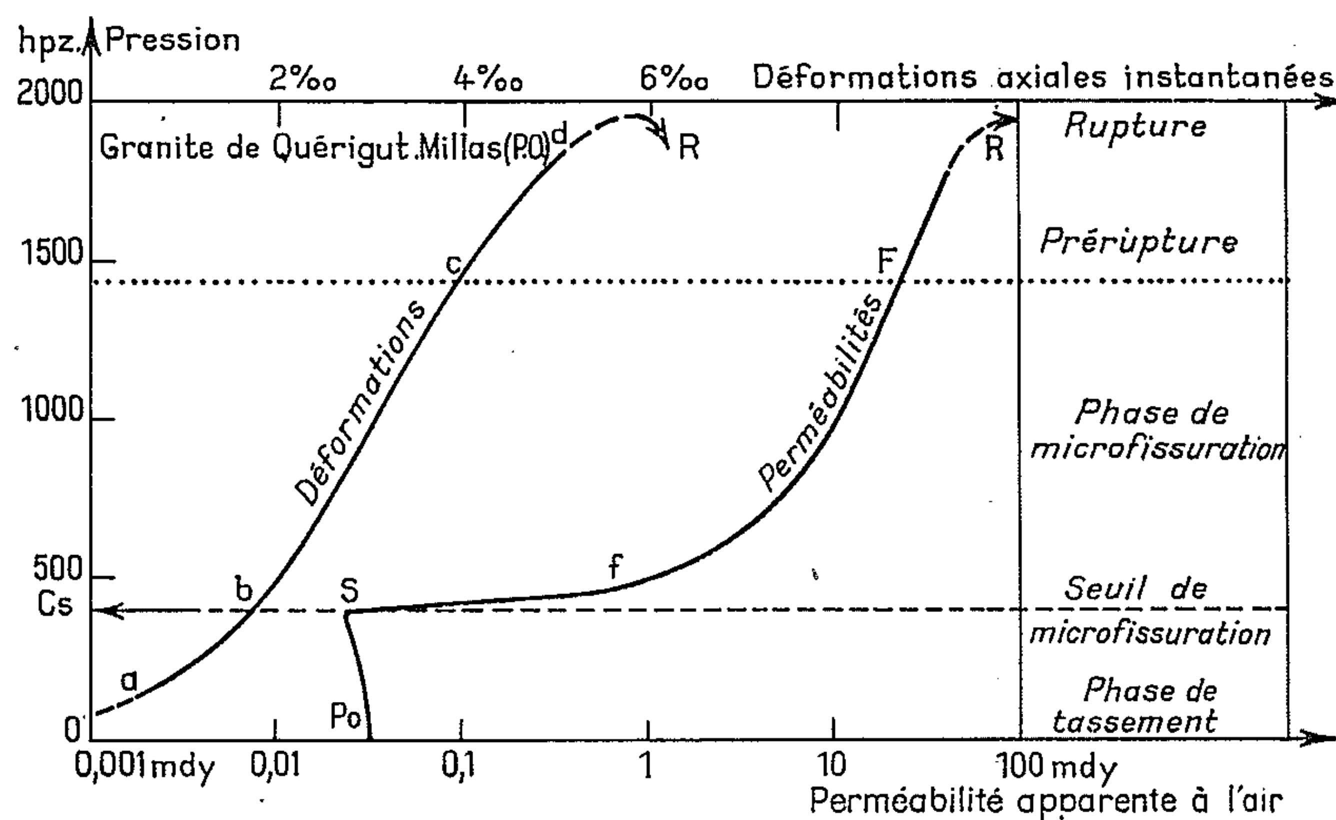


Fig. 1.

1° *Phase de tassement.* — Elle est caractérisée par une diminution de la perméabilité à l'air, (arc P_0S), et par un ralentissement des déformations, (arc *ab* concave vers le haut), ce que nous expliquons par un tassement des structures entraînant l'obturation de certains cheminements préexistants.

2° *Seuil de microfissuration.* — Pour une certaine contrainte critique C_s, nous notons au point S un accroissement brusque de la perméabilité, marquant le début de la microfissuration, et que nous proposons d'appeler « *seuil de microfissuration* ».

Ce seuil ainsi mis en évidence nous paraît constituer une caractéristique de la roche tout comme sa résistance à la compression. Il définit la contrainte C_s, que le matériau peut supporter sans que s'amorce une dégradation importante et irréversible des structures dans l'agrégat cristallin.

Donnons quelques exemples montrant que cette contrainte C_s est très inférieure à la charge de rupture R_c :

Réf.	Nature pétrographique.	Perméabilité, P_0, initiale (mdy).	Perméabilités au seuil en S (mdy).	Perméabilités au seuil en f (mdy).	Contrainte au seuil C_s (hpz).	Charge de rupture R_c (hpz).	$\frac{C_s}{R_c}$ (%).
VB 1........	Marbre	0,013	0,007	0,020	600	1400	42
GN 1-5......	Granite	0,035	0,024	0,800	500	2000	25
GN 1-6......	»	0,040	0,034	0,730	400	2000	20

3° *Phase de microfissuration.* — Au-delà du seuil S de microfissuration, l'accroissement de pression provoque un accroissement continu de la perméabilité à l'air (arc SF). Les déformations sont devenues approximativement proportionnelles à l'effort exercé (segment *bc*). Au cours de cette phase, la détermination acoustique permet de reconnaître des crissements faibles, très brefs, tantôt émis par salves séparées de périodes de silence, tantôt se succédant d'une manière plus régulière. Ceci rappelle les « cris » obtenus dans les translations de cristaux métalliques d'étain ou de bismuth. Des craquements nettement plus intenses peuvent se faire entendre. A ce stade ils présentent un caractère accidentel et s'accompagnent d'une variation anormale de perméabilité; ils correspondent, vraisemblablement, à l'apparition de fissures relativement grandes, recoupant plusieurs cristaux. Jusqu'à ce stade l'éprouvette ne montre extérieurement aucun indice de rupture.

4° *Pré-rupture.* — Cette phase déjà reconnue par divers auteurs, a une durée très variable. Pour nous, elle est essentiellement caractérisée par la généralisation des craquements signalés ci-dessus, en même temps que par un accroissement plus rapide des déformations (arc *cd*). A ce stade, les fissures ont une longueur de l'ordre du centimètre et certaines commencent à être discernables à l'œil nu.

5° *Rupture.* — Elle est définie par la chute des résistances mécaniques, ce qui engendre un maximum sur la courbe des déformations tandis que la perméabilité s'accroît fortement.

2. — *Variations de la microfissuration au cours de cycles de compression-décompression* (*fig.* 2) :

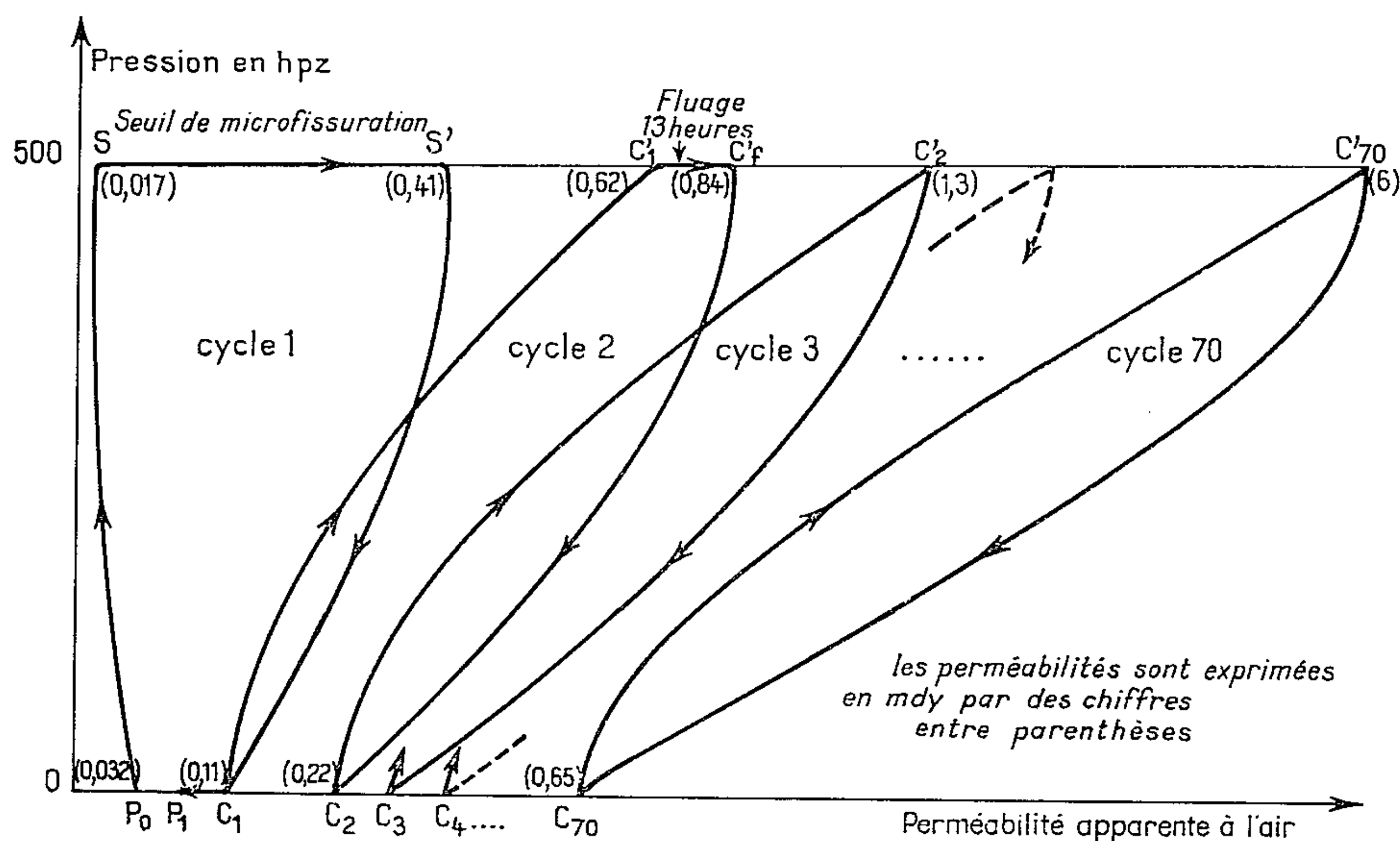


Fig. 2.

Cycle 1 : Comprimons une roche jusqu'au seuil de microfissuration. La perméabilité varie de la manière indiquée au paragraphe précédent : tassement P_0S suivi d'un accroissement brusque SS′ (*fig.* 2). Décomprimons alors l'éprouvette très progressivement. On constate une diminution régulière de la perméabilité jusqu'à la valeur C_1.

Ainsi, la majeure partie de la microfissuration induite par la compression est *réversible*. Il demeure cependant un accroissement irréversible P_0C_1 que nous proposons d'appeler « *microfissuration résiduelle instantanée* ». En l'absence de toute contrainte, cette microfissuration résiduelle tend encore à diminuer avec le temps, et se stabilise à une certaine valeur $P_1 < C_1$. L'accroissement P_0P_1 sera appelé « *microfissuration résiduelle permanente* ».

Cycle 2 : Effectuons immédiatement à la suite du premier cycle, une nouvelle compression sur la même éprouvette. On constate cette fois dès le début de la charge un accroissement progressif de la perméabilité (arc $C_1C'_1$).

Cycles suivants : Ils ressemblent au cycle 2 et provoquent chacun un accroissement de microfissuration irréversible et dégressif, figuré par les segments C_1C_2, C_2C_3, ... de la figure 2.

Au bout d'un certain nombre d'alternances, la boucle se ferme et le processus en général se stabilise (C_{70}). Cette expérience fait ainsi apparaître un phénomène de fatigue essentiellement lié à une augmentation de la microfissuration résiduelle.

Conclusion. — La méthode d'étude utilisée nous a permis de mettre en évidence l'existence d'un seuil marquant le début de la microfissuration. La contrainte critique correspondante C_s est souvent inférieure au quart ou même au cinquième de la contrainte de rupture. Il nous a été, en outre, possible de suivre d'une manière continue l'évolution du matériau jusqu'à sa rupture. Cette dernière n'apparaît plus comme un phénomène brutal et imprévisible, mais comme l'aboutissement normal d'un processus de fissuration à l'échelle des cristaux qui débute précocement.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) B. Thenoz, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 426.
(2) L. Capdecomme, J. Farran et M. Orliac, 4e *Congrès des Grands Barrages*, New Delhi, 1951.
(3) M. F. Kaplan, *J. Amer. Congr. Inst.*, 60, 1963, p. 853-880.
(4) P. Habib, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2562.
(5) B. Thenoz, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 289.

(*Laboratoire de Minéralogie*
de la Faculté des Sciences de Toulouse).

GÉOLOGIE. — *Observations nouvelles sur la terminaison méridionale des zones du Versoyen et du Petit-Saint-Bernard (Savoie)*. Note (*) de M. **Pierre Antoine**, transmise par M. Léon Moret.

Les zones du Versoyen et du Petit-Saint-Bernard forment un « feston » tectonique qui apparaît brusquement au niveau de Bourg-Saint-Maurice (vallée du Charbonnet). Sa terminaison septentrionale est bien connue, dans la vallée de la Doire-de-Verney, au voisinage de Pont-Serrand (G. et P. Elter, 1957) [1], là où le feston vient se laminer entre une unité de la zone subbriançonnaise, la digitation de Moûtiers de la nappe des brèches de Tarentaise, et la zone briançonnaise représentée par le carbonifère du Petit-Saint-Bernard.

Si H. Schœller [2] fut le premier à mettre en évidence la position structurale particulière de cet ensemble (zone du Petit-Saint-Bernard *s. l.*), il appartenait à G. et P. Elter [1] de montrer, qu'en réalité, il fallait y distinguer deux unités tectoniques :

— La zone du Versoyen, constituée essentiellement de roches vertes et de schistes noirs.

— La zone du Petit-Saint-Bernard *s. str.* formée d'une série de calcschistes débutant par des niveaux plus calcaires à Bélemnites.

L'existence de ces unités n'est pas évidente en France, par suite de l'absence pratiquement générale de gypses et de cargneules du Trias le long du contact. Les choses sont même compliquées par le fait qu'au collet des Rousses, à la frontière franco-italienne, la série des calcschistes repose sur la série à roches vertes par l'intermédiaire d'un conglomérat (qui ne contient cependant aucun élément de roches vertes). Seul un petit affleurement situé en Italie, au pied de la falaise Nord de Lancebranlette m'a fourni la clef de cette apparente anomalie. On y observe de haut en bas :

— La série des calcschistes du Petit-Saint-Bernard.

— Un reste très écrasé du conglomérat du collet des Rousses.

— Des cargneules triasiques.

— La série à roches vertes et schistes noirs (zone du Versoyen).

Grâce à une galerie creusée par l'Électricité de France un peu plus au Sud sous la pointe du Clapey, P. Gidon a pu décrire un contact tectonique marqué par la présence d'anhydrite au toit de la série à roches vertes, entre la zone du Versoyen et la zone du Petit-Saint-Bernard *s. str.* (P. Gidon, 1961) [3]. D'autres observations au Nord de Bourg-Saint-Maurice m'ont confirmé que la distinction en deux zones pouvait être poursuivie en France.

La terminaison vers le Sud de ces unités pose cependant un problème délicat. Des observations récentes m'ont fourni des éléments nouveaux qui peuvent contribuer à sa solution.

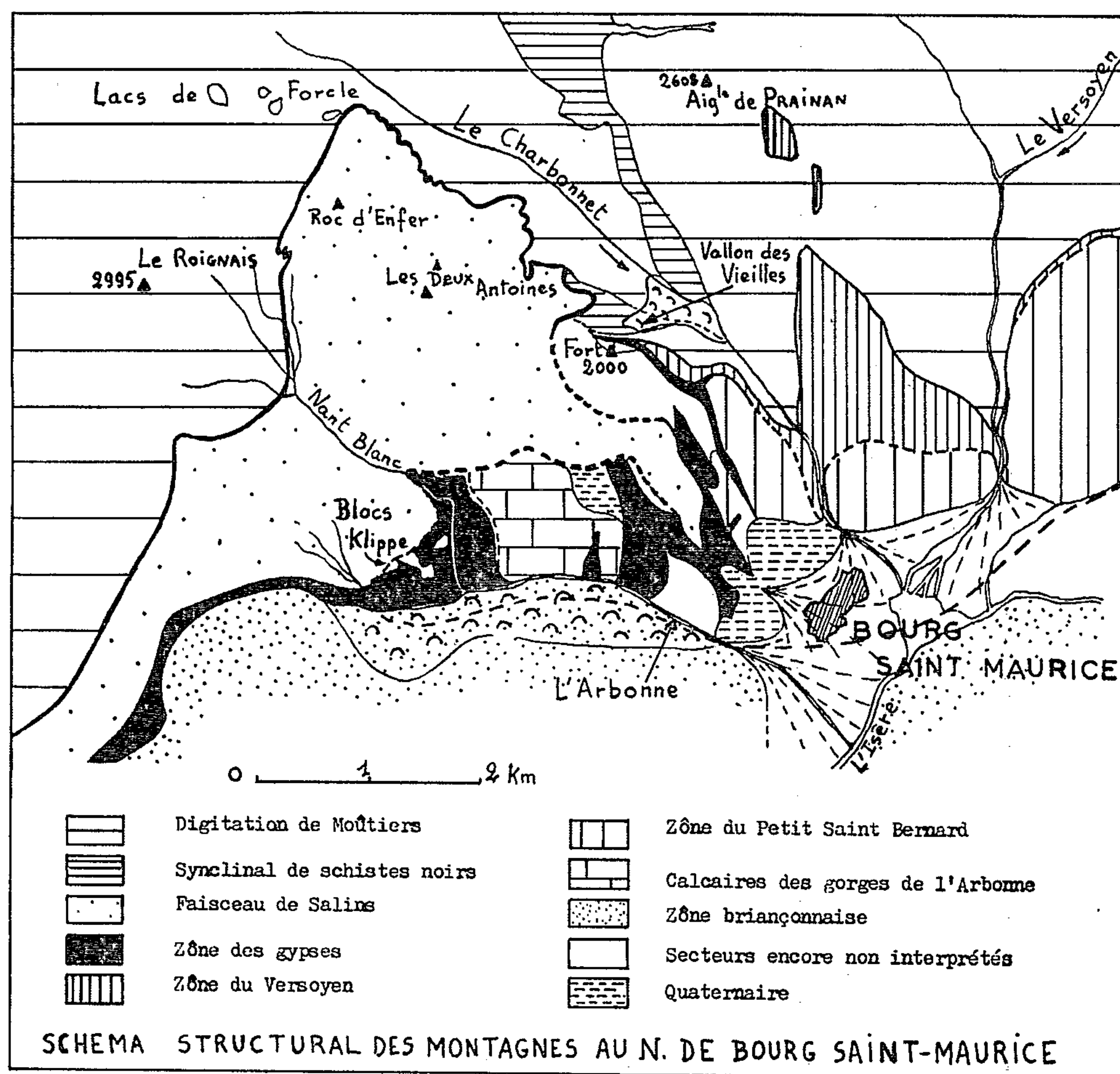
En remontant le vallon des Vieilles (affluent de rive droite du Charbonnet) depuis la cote 1600 sous le fort 2000, on rencontre successivement :

— Le « flysch » subbriançonnais (digitation de Moûtiers).

— Au-dessus, des schistes noirs, luisants, très tendres, formant la rive droite du vallon entre les cotes 1600 et 1750. Le contact entre ces

schistes noirs et le « flysch » est bien marqué dans la morphologie. Ces schistes noirs renferment aux environs de la cote 1800 des lambeaux d'une roche gris verdâtre formant trois affleurements.

Au microscope cette roche montre en abondance de l'albite granoblastique et un feutrage phylliteux (chlorite, muscovite, stilpnomélane) souvent fracturé, tordu. L'albite renferme de nombreuses inclusions en bâtonnets difficilement déterminables. Une des lames a montré une grande abondance de calcite. On remarque également la présence de nombreux granules d'épidote ainsi que de sphène en quantité moindre.



SCHEMA STRUCTURAL DES MONTAGNES AU N. DE BOURG SAINT-MAURICE

Cette roche est une prasinite d'un type assez fréquent dans la zone du Versoyen. Les schistes noirs renfermant ces fragments de prasinite appartiennent donc à cette zone.

Au-dessus de ces schistes noirs vient un niveau de cargneules, relativement épais vers la cote 1700, qui s'amincit peu à peu et disparaît dans l'éperon supportant le fort 2000. Il est surmonté après quelques mètres de schistes jaunes par des calcaires gris clair ou blancs, supportant le bastion Est du fort. J'y ai trouvé un fragment indubitable de phragmocône de bélemnite. Selon toute vraisemblance il s'agit là des niveaux plus

calcaires marquant la base de la série des calcschistes du Petit-Saint-Bernard.

Le contrefort Est du mamelon portant le fort 2000 montre donc, au-dessus du « flysch » de la digitation de Moûtiers dont la structure est ici complexe, les zones du Versoyen et du Petit-Saint-Bernard.

A 500 m au Nord du fort s'étendent de vastes affleurements subhorizontaux de houiller, appartenant à la digitation la plus interne de la zone des brèches de Tarentaise, le faisceau de Salins (R. Barbier, 1948) (4). Ce houiller repose sur le « flysch » de la digitation de Moûtiers jusqu'aux chalets du Grand-Pré. Malgré de mauvaises conditions d'observation (prairies) la disposition des affleurements suggère que, au Nord du fort 2000, le feston Versoyen - Petit-Saint-Bernard vient se pincer entre la digitation de Moûtiers proprement dite et le faisceau de Salins.

Dans ces conditions, la position des affleurements calcaires des gorges de l'Arbonne, à l'Ouest de Bourg-Saint-Maurice, est remise en question. Pour H. Schœller (2), ces derniers marquent la prolongation de la zone du Petit-Saint-Bernard *s. l.* au cœur du synclinal triasique d'Aime Longefoy. (Ce « synclinal » est, en réalité, le prolongement de la zone des gypses de R. Barbier et la bande occidentale de houiller de H. Schœller constitue la terminaison du faisceau de Salins). Ceci l'amène à paralléliser cette « bande occidentale de houiller » par changement de faciès, avec l'actuelle zone du Versoyen à roches vertes. Cette interprétation est du reste clairement figurée sur la feuille géologique Bourg-Saint-Maurice au 1/50 000.

La découverte de schistes noirs à roches vertes sous le fort 2000 par les conséquences qu'elle est susceptible d'entraîner, permet de se demander si les affleurements calcaires des gorges de l'Arbonne, dont l'attribution à la zone du Petit-Saint-Bernard est pour l'instant maintenue, n'apparaissent pas « en fenêtre » sous le faisceau de Salins.

S'il n'en est pas ainsi, il faudra vraisemblablement dissocier les calcaires des gorges de l'Arbonne de la zone du Petit-Saint-Bernard. Les premiers pourraient éventuellement correspondre à des « blocs klippes » importants de la zone des gypses (R. Barbier, 1948). Ces blocs seraient alors les témoins de digitations subbriançonnaises internes disparues ici par laminage et expulsion. De fait, au cours d'une excursion en compagnie de R. Barbier, ce dernier a retrouvé, dans les gypses vers le confluent du Nant-Blanc et de l'Arbonne, des faciès de calcaires à Gryphées et de calcschistes, typiques selon lui, du Lias de la nappe du Pas-du-Roc (digitation de la Grande Mœnda).

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) G. et P. ELTER, *Sull'existenza, nei dintorni del Piccolo S. Bernardo, di un elemento tettonico riferibile al ricoprimento del Pas-du-Roc* (*Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei*, série VIII, 22, fasc. 2, 1957).

(2) H. SCHŒLLER, *La nappe de l'Embrunais au Nord de l'Isère* (*Bulletin du Service de la Carte*, 1929).

(3) P. GIDON, *Contribution à l'étude de la tectonique du Lias dans la zone du Petit-Saint-Bernard* (Mémoires du B. R. G. M. no 4, 1961, p. 657-660).

(4) R. BARBIER, *Les zones ultradauphinoises et subbriançonnaises entre l'Arc et l'Isère* (*Mémoires du Service de la Carte*, 1948).

(*Laboratoire de Géologie, Institut Dolomieu, Faculté des Sciences de Grenoble, Isère.*)

STRATIGRAPHIE. — *Les grandes lignes stratigraphiques du Quaternaire de l'Ahnet et du Mouydir (Sahara central).* Note (*) de M. **Georges Conrad**, présentée par M. Pierre Pruvost.

On distingue le domaine tassilien, apparemment stable, où s'observent trois cycles quaternaires et le domaine prétassilien avec un quatrième cycle climatique plus ancien plio-villafranchien. Dans le Pays-Bas de l'Ahnet, un Quaternaire moyen, grossièrement détritique, s'emboîte dans un Quaternaire ancien lacustre, ce qui laisse supposer une variation du niveau de base, liée vraisemblablement à un gauchissement qui aurait abaissé le pays prétassilien avant le Quaternaire moyen.

L'Ahnet et le Mouydir occupent une surface d'environ 100 000 km² et constituent une partie de l'enceinte tassilienne qui entoure le massif central saharien. Géographiquement, la région est bien limitée au Sud-Est par les terrains cristallins du Hoggar, à l'Est par la dépression d'Amguid, au Nord par le Continental intercalaire du Tidikelt et du Touat; les limites ouest et sud-ouest sont celles du Tanezrouft, vaste surface constituée par des terrains de recouvrement, essentiellement crétacés et tertiaires.

Morphologiquement, on distingue deux domaines : les *enceintes tassiliennes* et une vaste région déprimée plus externe, correspondant à la partie ouest du *pays prétassilien*, que nous proposons de nommer *Pays-Bas de l'Ahnet.*

Les oueds Botha-Djaret et Asouf Mellène permettent de relier les formations équivalentes des deux domaines et assurent l'unité de l'étude du Quaternaire de cette région.

1. Les enceintes tassiliennes. — *a. La partie occidentale de l'Ahnet.* — En suivant la dépression intratassilienne entre le Cambro-Ordovicien et le Dévonien, depuis Ouallen jusqu'à l'Adrar Adafar, on observe, en quelques points, un haut glacis de piedmont.

Au-dessous de ce glacis, une terrasse, grossièrement conglomératique au sommet, repose sur les schistes gothlandiens altérés.

Une terrasse plus récente, où les phénomènes de consolidation sont exclus en règle générale, est retaillée par les écoulements actuels. Ces deux terrasses ont une grande extension.

Les trois niveaux visibles sont nettement emboîtés dans la région de l'Adrar Edikel où l'on observe un beau glacis suspendu à pente forte, une terrasse conglomératique cuirassée sur 1 m d'épaisseur et une terrasse récente qui représente là des phénomènes de consolidation.

Il est à noter que la pente des deux terrasses est moins forte que celle du glacis ancien.

b. Le Mouydir et la partie orientale de l'Ahnet. — Nous avons pu, avec J. Conrad et B. Gèze, reconnaître les trois niveaux de terrasses emboîtées, signalés pour la première fois en 1952 [J. Follot (4)], puis en 1954 par des géographes [P. Birot, R. Capot-Rey et J. Dresch (1)] et, enfin, étudiés

en 1959 (la haute terrasse étant datée du Villafranchien final par la présence de Pebble Culture) dans la région du djebel Idjerane [A. Bonnet ([3])].

Notre apport se limite, dans ce secteur, à mettre en relief l'importance du cuirassement ferrugineux qui affecte le sommet des hautes et moyennes terrasses et à signaler l'existence d'un conglomérat à ciment ferrugineux, recouvert par les alluvions actuelles de l'oued Botha, à l'Ouest de la Daïet el Kahla où l'on n'observe plus que deux niveaux de terrasses.

Ce conglomérat correspond certainement à la nappe alluviale de la basse terrasse, fortement cimentée, car inondée lors des écoulements hydriques subactuels et actuels.

c. La dépression d'Amguid, limite orientale du Mouydir. — Au niveau du premier affleurement de Cénomanien marin qui est en contact avec les granites suggariens (40 km au Sud d'Amguid), nous avons pu voir, là encore, trois niveaux de terrasses liées à l'oued Irharhar. Dans la terrasse moyenne de 10-12 m, entaillée récemment par des engins mécaniques, nous avons trouvé en place deux outils lithiques de facture acheuléenne. La terrasse moyenne serait donc contemporaine de cette industrie.

Nous sommes ici dans le pays antécambrien, à l'intérieur de l'enceinte tassilienne. La nature pétrographique des formations alluviales est différente, mais les variations climatiques ont provoqué les mêmes phénomènes généraux que dans les tassilis.

2. Le Pays-Bas de l'Ahnet. — La vaste Sebkha Mekerhane occupe la partie la plus déprimée de ce pays dont l'histoire récente semble présenter, d'après B. Gèze, beaucoup d'analogies avec celle des *Pays-Bas du Tchad.*

a. Le djebel Chaab. — C'est une formation de type hamadien liée au Tanezrouft situé plus à l'Ouest, qui représente un cycle sédimentaire sans doute plio-villafranchien. Les dépôts de ce cycle sédimentaire reposent dans la région de la Gara Azzel Matti, sur les schistes du Dévonien supérieur, profondément altérés sur une vingtaine de mètres d'épaisseur, ce qui implique le maintien de conditions tropicales humides pendant une longue période. Une croûte calcaire discontinue et des formations d'épandage précèdent des grès à stratifications obliques, fluviatiles. Le sommet des dépôts est à une altitude relative de 50 m et le Dévonien non altéré sous-jacent à une altitude de 20 m environ.

b. Les formations à Cardium. — Ce sont des formations fluviolacustres équivalentes à la terrasse villafranchienne du domaine tassilien. On observe, tantôt de véritables formations conglomératiques très épaisses (jusqu'à 35 m) avec des passées de calcaire ou de grès coquilliers comme à Anou Tirechoumine où sont visibles trois unités séparées par des ravinements, tantôt de véritables lumachelles à Cardium épaisses qui prouvent l'existence d'anciennes étendues lacustres ([4]) [Th. Monod ([5])]; c'est le cas sur les flancs des récifs dévoniens de Gouiret-es-Soud et au sommet de petits récifs dévoniens près de la Gara Azzel Matti.

c. Le Quaternaire moyen. — Après une érosion en climat semi-aride, qui a enlevé une tranche d'au moins 20 m de sédiment dans l'Azzel Matti, une formation alluviale conglomératique de grande extension géographique s'est déposée en contrebas par rapport aux formations lacustres. A 12 km à l'Ouest de la Gara Azzel Matti, cette terrasse conglomératique est remarquable par ses niveaux consolidés ferrugineux, dont le plus ancien surmonte directement le Dévonien et contient une industrie humaine archaïque, roulée, de même nature que les nombreux galets cambro-ordoviciens, issus du tassili interne et des quartzites de l'Ahnet, précambriens. Le sommet de la formation, plus terreux, libère des outils de technique acheuléenne.

d. Le Quaternaire récent. — Un nouveau cycle lacustre succède à une période d'érosion au cours de laquelle les schistes dévoniens ont été recreusés de 3 à 5 m, laissant un paysage de gour. La sédimentation est calme, le dépôt argileux, coupé par des lits de lumachelles (Cardium et Melania essentiellement).

e. Le domaine de la Sebkha Mekerhane. — En bordure sud du domaine de la sebkha, un petit sondage fait à la tarière nous a révélé l'importance du remplissage argileux récent; 7 m d'argile ont été traversés sans que la base de la formation soit atteinte.

Pour expliquer l'importance de ces dépôts colloïdaux, il faut envisager l'abaissement du niveau de base (la Sebkha Mekerhane) de l'Ahnet et du Mouydir. Cet abaissement doit résulter d'une déformation, gauchissement à grand rayon de courbure, car à un Quaternaire ancien lacustre fait suite une reprise d'érosion intense, et un Quaternaire moyen grossièrement détritique, emboîté dans la formation précédente. Cette hypothèse, déjà proposée pour expliquer les inversions du sens d'écoulement des cours d'eau de la région et la fréquence des captures ([4]), ne pourra être prouvée que par l'utilisation simultanée des mesures isotopiques pour déterminer les âges absolus des argiles du remplissage prélevées par sondage à diverses profondeurs et des méthodes sismiques pour connaître les variations et l'extension des diverses formations reconnues, plus spécialement les relations entre ces dépôts argileux et les conglomérats du Quaternaire moyen.

3. Conclusion. — Les formations quaternaires sont bien développées dans l'Ahnet et le Mouydir. A un premier cycle climatique plio-villafranchien, dont les dépôts sont visibles dans le pays prétassilien, succèdent trois cycles climatiques qui ont laissé des témoins partout. La plus ancienne terrasse a livré une industrie humaine archaïque ([3]), la terrasse moyenne, qui contient à la base des galets aménagés roulés (Gara Azzel Matti) et de l'industrie acheuléenne (Amguid, Gara Azzel Matti) paraît contemporaine de cette dernière époque. Dans le Pays-Bas de l'Ahnet, à un Villafranchien lacustre, fait suite une reprise d'érosion intense avec des dépôts conglo-

mératiques emboîtés, ce qui confirme l'hypothèse d'une déformation d'origine tectonique entre le Villafranchien récent et le Quaternaire moyen. Il est d'ailleurs possible que ce mouvement ait persisté, atténué, au Quaternaire récent, ce qui serait en bonne harmonie avec les faits observés dans la dépression d'Amguid [P. Birot et J. Dresch (2)].

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) P. Birot, R. Capot-Rey et J. Dresch, *Trav. Inst. Rech. Sahar.*, 13, + +, p. 13.

(2) P. Birot et J. Dresch, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1955, p. 209.

(3) A. Bonnet, *Bull. Soc. Préh. Fr.*, 58, fasc. 1 et 2, 1961, p. 51.

(4) J. Follot, *XIXe Congrès Géol. intern.*, Alger, 1re série, no 1, 1952.

(5) Th. Monod et J. Bourcart, *Rev. Géogr. Phys.*, 1931.

(*Centre de Recherches sur les Zones Arides et Institut National Agronomique.*)

SÉDIMENTOLOGIE — *Sur la diffusion des gaz à l'intérieur des sédiments marins.* Note (*) de M. **Bernard Callame**, présentée par M. Jacques Bourcart.

L'influence de la granulométrie des sédiments sur le taux de diffusion des gaz est étudiée par la méthode de l'indicateur coloré. Les sédiments imperméables comme les argiles permettent une diffusion moléculaire aussi ou plus importante que les sédiments perméables plus grossiers (sables).

La diffusion des gaz à l'intérieur des sédiments marins est un phénomène essentiel vis-à-vis des actions biologiques qui peuvent s'y produire (bactéries, faune interstitielle), et vis-à-vis de leur diagenèse immédiate (condition d'oxydoréduction, formation des sulfures, etc.).

Il était intéressant dans ce domaine de donner une mesure des échanges de gaz, par diffusion moléculaire, entre l'eau surnageante et les sédiments, et au sein même de sédiments de granulométries, teneur en eau, etc., les plus différents.

Les expériences les plus caractéristiques que nous exposons ci-après ont apporté des résultats qui, bien que conformes aux considérations théoriques, n'étaient pas toujours attendus. Elles considèrent uniquement le cas des échanges qui se produisent par *diffusion moléculaire* [dont on sait la valeur non négligeable à l'interface eau-sédiment, comme nous l'avons déjà montré pour les sels dissous ([1])] en les distinguant bien des échanges dus aux mouvements des eaux interstitielles (circulation, courants de densité) dont nous ne nous occupons pas ici. La diffusion moléculaire est en effet, dans les sédiments pratiquement imperméables, comme la vase, la seule voie par laquelle s'effectuent les échanges.

Dans ce but, nous avons assimilé les conditions de diffusion des gaz entre l'eau et les sédiments (ou à l'intérieur des sédiments) dans lesquels existe un gradient de concentration de gaz dissous, à celles qui prennent place au contact entre deux solutions tenues à l'abri des échanges par convection; ces conditions sont réalisées dans les sédiments suffisamment fins aussi bien qu'entre deux solutions gélifiées, ou entre une solution gélifiée et une solution de titre maintenu constant. On sait que, dans ce cas, le gélifiant (agar, par exemple) ne modifie pas d'une façon notable les valeurs des coefficients de diffusion par rapport à celles de la solution pure ([2]).

Il fallait se demander dans quelle mesure les valeurs de la diffusion sont modifiées, dans les sédiments, par rapport aux taux correspondant aux liquides qui les imbibent (eau de mer, par exemple).

Il est normal de prévoir que les phénomènes de diffusion seront sous la dépendance :

1° de l'indice des vides;

2° de la géométrie de l'espace interstitiel, dans un milieu où une partie de l'espace disponible est occupée par une phase solide, granulaire (minérale, sable par exemple) et dont l'arrangement confère une géométrie plus ou moins complexe à la phase liquide, ou gazeuse, siège de la diffusion des corps dissous. Les calculs théoriques et les mesures directes de Currie ([3]) (diffusion de l'hydrogène dans les milieux poreux) l'ont confirmé.

Dans des sédiments naturels ou des assemblages analogues (et en dehors de toute action biologique, bien entendu) nous avons pu obtenir une mesure comparative des phénomènes de diffusion des gaz en utilisant la méthode de l'indicateur :

Une colonne de sédiment, de 250 mm de longueur, contenue dans un tube d'environ 35 mm de diamètre sur 300 mm de hauteur, est entièrement imbibée d'une solution de sulfate de cuivre à 1 %. La colonne est surmontée par une atmosphère qu'on sature d'ammoniaque, diffusant à partir d'une solution contenue dans un petit récipient placé au sommet du tube fermé. La diffusion de l'ammoniaque est suivie facilement par la progression de la coloration bleu vif formée par la réaction de l'ammoniaque sur le sel de cuivre. L'intérêt de cette méthode réside dans le fait que la coloration est sensible même sur des sédiments (sables) teintés par eux-mêmes. Le coefficient de diffusion de l'ammoniaque (1,54) est d'un ordre de grandeur comparable à ceux de l'oxygène (1,72) et du gaz carbonique (1,47) ([4]). La progression de la coloration est suivie d'heure en heure.

Le tableau suivant donne, en fonction du temps, la profondeur de pénétration, en centimètres, du gaz diffusant dans différents milieux.

	Profondeur de la diffusion (cm).						
				Billes de verre.			
Temps (h).	Solution gélosée à 2 %. 1.	Kaolin 100 % eau. 2.	Sable siliceux. Médiane 0,25 mm. 3.	0,2 mm. 4.	0,4 mm. 5.	1 mm. 6.	0,4 mm. 7.
0,5	–	–	–	–	–	–	1,0
1	1,0	0,6	0,5	0,4	0,4	0,6	2,9
2	1,4	1,1	0,8	0,7	0,7	1,2	4,5
3	1,8	1,3	1,0	0,9	1,0	1,6	6,0
4	2,1	1,6	1,2	1,1	1,3	2,0	7,0
5	2,3	1,7	1,5	1,2	1,5	2,3	–
6	2,6	1,9	1,6	1,6	1,7	2,6	–
8	2,9	2,2	2,0	1,8	2,2	3,2	–
10	3,2	2,4	2,3	2,0	2,5	3,6	–
12	3,5	2,7	2,5	2,2	2,8	4,2	–
14	3,7	2,8	2,7	2,4	3,1	4,6	–
16	3,9	3,0	2,9	2,9	3,4	5,0	–
18	4,1	3,2	3,1	3,2	3,7	5,3	–
20	4,3	3,3	3,2	3,4	3,9	5,7	–

Si l'on prend pour terme de comparaison la solution gélifiée (colonne 1) analogue, à peu de chose près, à un liquide, on constate que la vitesse

de diffusion est diminuée, dans les milieux dispersant des particules solides, dans un rapport voisin de 1/3, ordre de grandeur analogue à celui donné par Currie pour la diffusion des gaz dans des matériaux granulaires.

Dans des assemblages de sphères, pratiquement unidimensionnelles (colonnes 3, 4, 5 et 6), où l'espace poreux est de l'ordre de 30 à 40 % (et indépendant de la dimension des éléments) la diffusion prend une valeur sensiblement uniforme. Dans le cas d'assemblages de granulométrie relativement grossière (microbilles de 1 mm) il paraît nécessaire d'admettre que des mouvements de convection, permis par les dimensions notables des étranglements réservés entre les grains, ont pris place; la diffusion y est en effet plus rapide que dans la solution gélifiée. Par contre, la diffusion apparaît plus lente dans un sable (colonne 3) de granulométrie moyenne analogue à celle des assemblages sphériques, mais plus dispersée, et où l'indice des vides est moins élevé.

Cependant, la diffusion des gaz a été au moins aussi rapide à l'intérieur d'une suspension d'argile, à 100 % d'eau (colonne 2) que dans le sable et les billes de verres de 0,2 à 0,4 mm de diamètre. Ce résultat est conforme à ce qu'on pouvait attendre si l'on remarque que le volume relatif de la phase liquide, disponible pour la diffusion, y est plus grand (ceci sans préjudice de l'influence de la morphologie des particules).

Enfin un sédiment partiellement imbibé (colonne 7), c'est-à-dire où une partie de l'espace poreux est occupée par de l'air, le liquide restant seulement retenu par capillarité dans les interstices les plus fins et à la surface des grains (c'est le cas de certaines parties de plages à marée basse) montre une diffusion beaucoup plus rapide des gaz qui le surmontent (diffusion d'un gaz dans un gaz).

Ces exemples nous conduisent à comparer les échanges qui se produisent entre l'eau et les sédiments et au sein même des sédiments par diffusion, comme c'est le cas ici, et par circulation de l'eau (courants de densité, mouvements capillaires) comme cela se produit notamment sur les estrans en pente. Nos expériences attirent l'attention sur le fait que les échanges par diffusion sont aussi, ou plus, importants dans un sédiment à granulométrie fine, à forte teneur en eau et à forte cohésion, et surtout imperméable comme la vase, où la circulation des masses d'eau est pratiquement nulle. A l'exception des cas où la circulation de l'eau entraîne le renouvellement des gaz et des sels dissous et où la déplétion partielle de l'eau interstitielle permet, sur des sédiments découverts, la pénétration des gaz atmosphériques, on voit que le confinement des sédiments les plus fins et les plus imperméables n'est pas plus grand que celui des sédiments les plus perméables. Ce sera le cas des sédiments de profondeur où les mouvements de l'eau sont probablement négligeables, mais où les échanges par diffusion de gaz comme l'oxygène et l'hydrogène sulfuré au niveau

de l'interface, sont importants du fait du gradient qu'ils y présentent normalement ([5]).

(*) Séance du 18 janvier 1965.

([1]) B. Callame, *Bull. Inst. Océanographique*, Monaco, n° 1181, 1960.
([2]) J. Duclaux, *Traité de Chimie physique*. II : *Diffusion dans les gels et les solides*, Hermann, Paris, 1936.
([3]) J. A. Currie, *Brit. J. appl. Phys.*, 11, n° 8, 1960, p. 318-324.
([4]) T. Carlson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 33, 1911, p. 1027-1032.
([5]) J. Kanwisher, Contribution n° 1302 of the Woods Hole Oceanographic Institution, 1962.

(*Station Océanographique,*
allée des Tamaris, La Rochelle, Charente-Maritime.)

OCÉANOGRAPHIE. — *Rôle du « détritus » dans la fixation de radioéléments dans le milieu marin.* Note (*) de M. **Roger Chesselet** et Mlle **Claude Lalou**, présentée par M. Francis Perrin.

Le rôle du « détritus » comme très important agent de concentration de certains radioéléments artificiels présents dans le milieu marin tels que les cériums 141 et 144, le praséodyme 144, les ruthéniums 103 et 106, le rhodium 106, le zirconium 95 et le niobium 95, a été mis en évidence. Le détritus servant en particulier de nourriture à la faune benthique peut jouer un rôle essentiel dans le transfert de la radioactivité dans la chaîne alimentaire.

Au cours de recherches systématiques sur la radioactivité du plancton de la région côtière niçoise de janvier 1963 à décembre 1963, nous avons pu mettre en évidence le rôle important du détritus comme concentrateur de certains radioéléments artificiels présents dans l'eau de mer.

Nous avons effectué, sur des pêches planctoniques hebdomadaires ([1]), pendant un an, des mesures d'activité β totale et des mesures de spectrométrie γ à très faible niveau d'activité qui nous ont permis de doser les cériums 141 et 144, le praséodyme 144, les ruthéniums 103 et 106, le rhodium 106, le zirconium 95 et le niobium 95. Ces radioéléments artificiels, émetteurs γ, se trouvaient à cette époque en quantité appréciable dans l'eau de mer à la suite de la reprise des essais d'armes nucléaires dans l'atmosphère à la fin de l'année 1961 ([2]).

Chaque pêche planctonique était constituée par trois fractions. Deux d'entre elles étaient récoltées par la méthode traditionnelle de dragage, l'une avec un filet de mailles de 120 μ, l'autre avec un filet de mailles de 60 μ. La troisième fraction était récoltée par pompage de l'eau de mer suivi d'une filtration par simple diffusion, sur un filet à plancton de 60 μ accroché verticalement au flanc du navire à l'arrêt et dont le collecteur était immergé dans la mer.

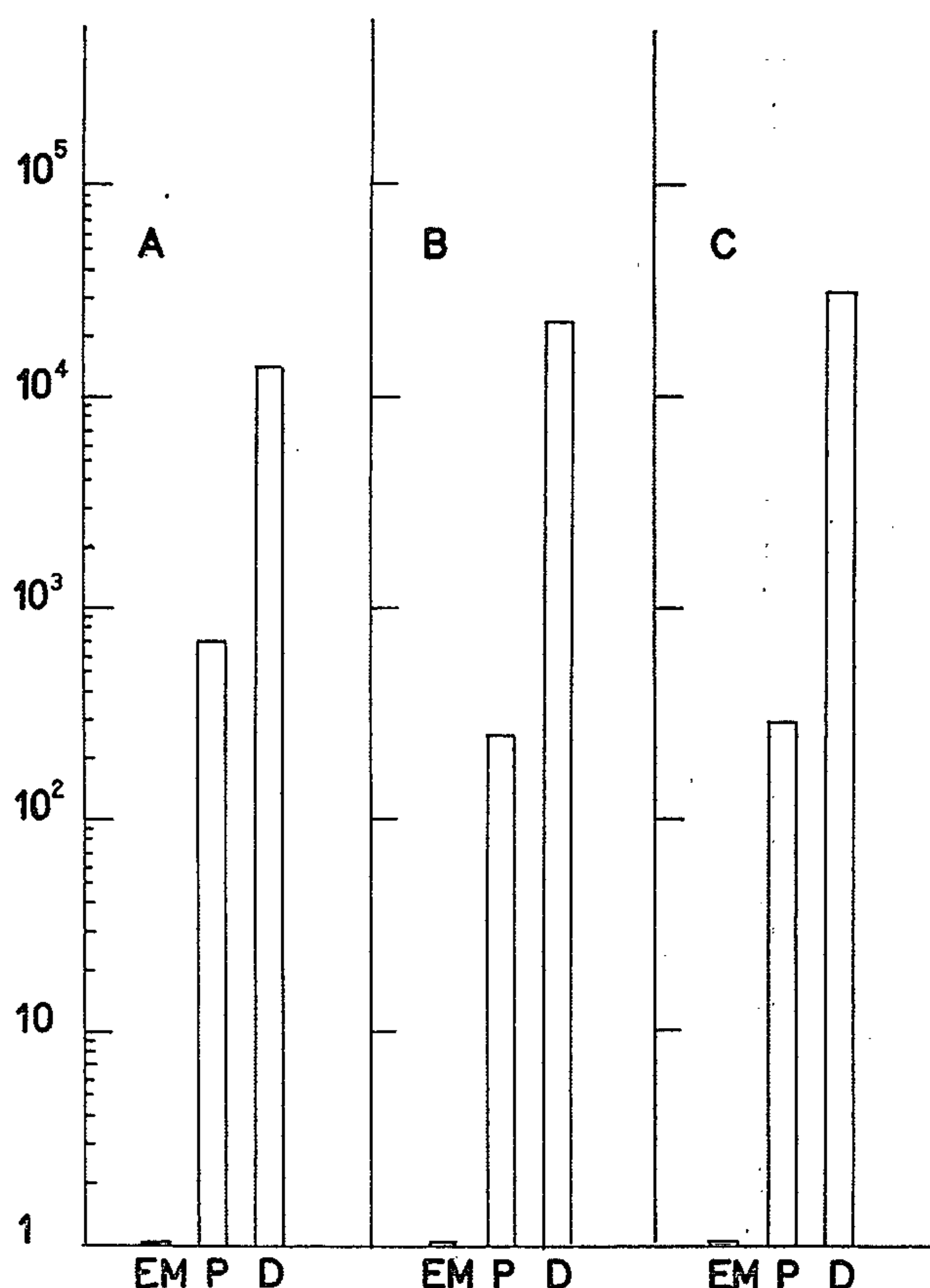
Les mesures de radioactivité ont été effectuées sur les échantillons déshydratés, les résultats sont exprimés en picocuries par gramme de plancton sec.

Tableau I.

	Activité moyenne de la fraction		
Radioélément.	> 120 μ (pCi/g).	> 60 μ (pCi/g).	pompée (pCi/g).
$^{141}Ce + ^{144}Ce\ ^{144}Pr$	140	155	685
$^{103}Ru + ^{106}Ru\ ^{106}Rh$	31	75	366
$^{95}Zr + ^{95}Nb$	32	42	250

Ces mesures ont montré que généralement la fraction supérieure à 60 μ avait une activité voisine de celle de la fraction supérieure à 120 μ, mais que la fraction pompée présentait toujours une activité supérieure à celle des deux autres fractions. Nous donnons dans le tableau I les moyennes des valeurs trouvées pour cinq pêches pour les mois de mai à septembre 1963.

L'examen des diverses fractions au microscope nous a révélé la présence dans la fraction pompée, à côté des organismes planctoniques, d'une grande quantité de détritus composé de particules très fragiles, transparentes et de formes irrégulières ayant une taille moyenne de 10 à 20 μ. La fragilité de ce détritus explique son absence dans les fractions draguées au filet : la violence du courant d'eau les force à passer à travers les mailles du filet.



Proportions relatives des radioéléments fixés sur le zooplancton (Z) et le détritus (D) ou en solution dans l'eau de mer (E. M.).

A. Pour le cérium 141 + cérium 144 praséodyme 144.
B. » ruthénium 103 + ruthénium 106 rhodium 106.
C. » zirconium 95 + niobium 95.

Nous avons, sous le microscope, isolé dans la pêche du 6 juin 1963 environ 15 mg de détritus. Les mesures de radioactivité par spectrométrie γ à haute sensibilité sur ce détritus ont donné les résultats suivants (tableau II).

Tableau II.

Fraction.	$^{141}Ce + ^{144}Ce\,^{144}Pr$ (pCi/g sec).	$^{103}Ru + ^{106}Ru\,^{106}Rh$ (pCi/g sec).	$^{95}Zr + ^{95}Nb$ (pCi/g sec).
Pompée (plancton + détritus)	1 320	650	620
Détritus trié	2 800	2 700	3 000

Il apparaît, dès cette série de mesures, que l'activité des trois groupes d'émetteurs γ analysés est portée en majeure partie par le détritus.

Des mesures d'activité spécifique de l'eau de mer filtrée nous ont donné pour les six mois considérés des valeurs moyennes de 20 pCi/l pour le cérium 141 + cérium 144, praséodyme 144, de 12 pCi/l pour le ruthénium 103 + ruthénium 106, rhodium 106 et de 10 pCi/l pour le zirconium 95 + niobium 95.

Étant donné les teneurs en eau du plancton et du détritus, on peut comparer l'activité spécifique de 1 g de plancton sec ou de détritus à celle de 10 ml d'eau de mer. Les proportions relatives de ces éléments, fixés sur le zooplancton et le détritus ou en solution dans l'eau de mer à l'époque et au lieu considérés sont données dans la figure 1.

Une analyse chimique de ce détritus ([3]) a montré qu'il était essentiellement composé de polysaccharides et d'alginates, il semble donc dû à la décomposition de matière végétale marine, et cet état de décomposition peut expliquer son très grand pouvoir d'adsorption ([4]). Alors que le plancton absorbe et rejette ces radioéléments dans des délais très courts, le détritus au contraire les accumule au cours du temps ([5]).

Les concentrations moyennes en détritus sec sont comprises entre 0,1 et 1 g/m^3 ([6]) par conséquent, malgré le très grand pouvoir concentrateur du détritus, l'activité totale portée par le détritus est très faible par rapport à l'activité totale de l'eau de mer. Toutefois, le rôle du détritus est très important dans la chaîne alimentaire marine du fait qu'il sert de réserve de nourriture au zooplancton lorsqu'il y a pénurie de phytoplancton et surtout parce qu'il est absorbé, au cours de sa descente vers le fond par tous les organismes des divers niveaux trophiques [([6]), ([7]), ([8])].

Il est donc probable que ce détritus, du fait de ses concentrations élevées, joue un rôle essentiel dans le transfert de la radioactivité dans la chaîne alimentaire.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

([1]) Les pêches planctoniques ont été effectuées à 1 mille au large du cap de Nice (Alpes-Maritimes) par M. Aubert, Centre d'Études et de Recherches de Biologie et d'Océanographie médicale; M. AUBERT et J. M. GAMBAROTTA, *Cahiers du C.E.R.B.O.M.* (sous presse).

([2]) R. CHESSELET, C. LALOU, D. NORDEMANN, *Cahiers du C.E.R.B.O.M.* (sous presse).

([3]) Analyse effectuée par J. Senez, Laboratoire de Chimie bactérienne, C. N. R. S., Marseille.

([4]) G. G. POLIKARPOV, *U. S. S. R. Acad. Sciences Report*, 136, n° 4.

([5]) R. CHESSELET et C. LALOU, *Cahiers du C.E.R.B.O.M.* (sous presse).

([6]) T. R. PARSONS, In *Progress in Oceanography*, 1, 1963, p. 205-239.

([7]) J. KREY, *J. Cons. Internat. Explor. Mer*, 1961, p. 263-280.

([8]) R. CHESSELET, C. LALOU, *C.I.E.S.M. Monaco*, Rapports et Procès verbaux des réunions, vol. XIX (sous presse).

(Centre des Faibles Radioactivités,
Centre National de la Recherche Scientifique,
Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

MYCOLOGIE. — *Comportement cultural de moisissures du blé en relation avec leur écologie sur grains.* Note (*) de M. **Claude Moreau**, Mme **Mireille Moreau** et M. **Joseph Pelhate**, présentée par M. Roger Heim.

Vingt espèces typiques de la mycoflore des grains sont soumises à diverses conditions culturales pour apprécier leur faculté d'adaptation à des températures, des pressions osmotiques, des pH variés et leur activité cellulolytique. Ces aptitudes spécifiques observées *in vitro* permettent d'interpréter des associations évolutives antérieurement reconnues *in vivo.*

Parmi les Champignons isolés (une centaine d'espèces) de blés récoltés en conditions très diverses au cours des quatre dernières campagnes, apparaissent des éléments fidèles, constituant des cortèges à évolution définie par les contaminations primaires et les conditions ambiantes ([1]). Vingt espèces ont été retenues. Ce choix permet de retracer les étapes successives de dégradation des grains en conservation. Quelques-uns des facteurs physicochimiques mis en œuvre au cours de l'expérimentation semblent déterminants pour le comportement des espèces considérées : température, pression osmotique et pH du milieu nutritif; nature du substrat.

Techniques. — Les cultures sont conduites parallèlement à 12, 22, 32°C; l'effet osmotique est apprécié sur milieu gélosé de malt à 2 % et de malt à 2 % enrichi de 30 % de saccharose ([2]); ces milieux nutritifs sont respectivement ajustés à pH 4, 6, 8 (addition d'acide acétique ou de soude); la cellulose pure (en poudre pour chromatographie) utilisée comme unique source de carbone dans une solution de Czapek minérale permet d'apprécier l'activité cellulolytique des espèces. Ainsi sont réalisées 50 conditions avec trois à cinq répétitions pour chacune des 20 espèces. Les divers essais sont contrôlés après un mois et comparés aux témoins de même âge cultivés sur le milieu optimal reconnu par expérience antérieure.

Résultats. — Ils sont exprimés au tableau I.

Discussion. — L'interférence des divers facteurs physicochimiques considérés permet de regrouper les espèces.

a. Les meilleures cellulolytiques de la série (*Chætomium*, *Gliocladium*, *Trichoderma*, *Trichothecium*) sont des espèces hygrophiles ou indifférentes à la pression osmotique, ajustant le pH du substrat à une valeur relativement élevée, fréquentes sur chaumes et glumes; leur installation et leur persistance sur grains implique des conditions particulières.

b. Celles ayant une bonne activité cellulolytique (*Alternaria*, *Cladosporium*, *Epicoccum*, *Fusarium*) sont indifférentes à la pression osmotique; leur croissance est plus ou moins inhibée en milieu acide, elles ajustent

le pH à des valeurs encore élevées (le *Cladosporium* étant légèrement aberrant); elles s'installent sur grains avant la récolte; leur tendance parasitaire plus marquée se traduit d'ailleurs par leur localisation dans

TABLEAU I.

	I.	II.	III. a.	III. b.	IV.
Absidia Lichtheimii	12	~	~	3,8-5,8	M
Alternaria tenuissima	32	~	(4)	6,0-7,2	B
Aspergillus candidus	12,32	~	~	4,5-5,8	N
A. flavus	12	~	~	3,8-4,7	P
A. niger	12	~	~	2,4-2,5	AB
A. repens	12	+	~	3,5-4,8	N
A. versicolor	12,32	+	~	5,4-5,6	P
Chætomium dolichotrichum	12	~	(4)	5,6-6,4	TB
Cladosporium cladosporioides	32	~	(4)	4,3-5,6	B
Epicoccum nigrum	32	~	4	6,2-6,6	B
Fusarium roseum (culmorum)	32	~	4	6,4-6,6	B
Gliocladium roseum	12,32	—	4	6,6-7,6	TB
Hemispora stellata	12	+	(4)	4,7-6,0	N
Mucor pusillus	~	~	~	4,3-5,8	M
Penicillium cyclopium	32	~	(4)	4,5-4,8	P
P. frequentans	32	~	(4)	2,5-2,6	M
P. spinulosum	12,32	+	~	4,8-4,9	P
Rhizopus nigricans	32	~	~	4,3-5,3	M
Trichoderma viride	~	—	~	6,4 (*)	TB (*)
Trichothecium roseum	32	~	4	6,4-7,1	TB

Colonne I : Températures limitantes. Tandis que toutes les espèces se développent bien à 22°, certaines voient leur croissance réduite à 12° (ex. : *Absidia Lichtheimii*), à 32° (ex. : *Alternaria tenuissima*), à 12° et 32° (ex. : *Aspergillus candidus*); le signe ~ indique l'indifférence relative.

Colonne II : Tolérance à la pression osmotique du milieu.

+, espèce osmophile caractérisée; —, espèce hygrophile caractérisée; ~, espèce indifférente.

Colonnes III : Adaptation au pH du substrat.

a, effet limitant; 4, espèce totalement inhibée à pH 4; (4), espèce partiellement inhibée à pH 4 par superposition d'un autre facteur défavorable; ~, espèce indifférente.

b, réajustement du pH. Les espèces cultivées aux conditions de températures et de pressions osmotiques optimales et non inhibées par un pH imposé au départ se sont révélées aptes à modifier et à réajuster le pH du substrat dans les limites indiquées pour chacune.

Colonne IV : Appréciation qualitative de l'activité cellulosique.

TB (très bonne), développement égal ou supérieur au témoin; B (bonne), développement de 50 à 100 % du témoin; AB (assez bonne), développement de 25 à 50 % du témoin; P (passable), développement de 10 à 25 % du témoin; M (médiocre), développement de ε à 10 % du témoin; N (nulle), aucun développement.

(*) L'activité cellulolytique du *Trichoderma viride* très bonne à 12°, bonne à 22°, n'est que passable à 32°, en dépit d'une croissance vigoureuse, tandis que le pH est alors ajusté à la valeur aberrante de 5,5.

les téguments ou les embryons; elles prennent rarement une grande extension sur les grains ensilés (sauf pour des teneurs en eau élevées); ce sont pourtant les espèces pionnières dont dépendra l'essor des suivantes.

c. Celles à faible activité cellulolytique (la plupart des *Aspergillus* et *Penicillium*) présentent une préférence de plus en plus marquée pour les pressions osmotiques élevées, une indifférence vis-à-vis du pH du substrat qu'elles ajustent à des valeurs basses, parfois très basses (*A. niger*); ce sont des saprophytes contaminant les grains essentiellement après récolte; leur pullulation rapide, l'acidification marquée du substrat qu'elles provoquent peut expliquer leur dominance sur les espèces précédentes; ce sont aussi les principaux agents d'altération.

d. Les derniers termes de la série, à activité cellulolytique négligeable (Mucorales essentiellement), sont à la fois indifférents à la pression osmotique et au pH du substrat; on les rencontre sur les grains antérieurement dégradés et réhumidifiés.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) C. et M. Moreau, *C. R. Acad. Agric. Fr.*, 47, n° 15, 1961, p. 873-874.

(2) C. Moreau, M. Moreau et J. Pelhate, *Bull. Soc. Myc. Fr.*, 80, n° 2, 1964, p. 234-246.

(3) Travail réalisé avec l'aide du Fonds National de Développement de la Recherche scientifique, avec la collaboration technique de Mlle Michèle Roussel et M. Bernard Trique.

(*Laboratoire de Biologie végétale, C. S. U., Brest, Finistère.*)

MYCOLOGIE. — *Étude des phénomènes cytologiques de la sexualité et de la sporulation dans une Levure du genre* Zygosaccharomyces. Note (*) de M. **Jean Renaud**, présentée par M. Roger Gautheret.

Des recherches cytologiques sur une Levure du genre *Zygosaccharomyces* ont permis de décrire l'ensemble des phénomènes nucléaires qui se produisent au cours de la sexualité et de la sporulation. De plus, on a constaté la présence de quelques noyaux inemployés à la formation d'ascospores au moment du développement de l'asque.

Enfin, l'existence d'ascospores binucléées a été mise en évidence. Il semble logique d'admettre que de telles ascospores après fusion des deux noyaux donnent naissance aux cellules capables de sporuler directement, sans conjugaison.

Le mode de sporulation des Levures du genre *Zygosaccharomyces* est bien connu : Le plus souvent, les cellules se conjuguent deux à deux, donnant ainsi naissance à un zygote, qui se transforme aussitôt en un asque renfermant généralement quatre ascospores. Cependant, dans toutes les cultures sporulées, on remarque la présence d'une autre sorte d'asque formé aux dépens d'une seule cellule, sans conjugaison.

Nous avons déjà signalé (1) que, dans la majorité des cas, les cellules sporulant directement, avaient pour origine l'asque formé aux dépens du zygote. De plus, nous avons montré que certaines ascospores, après gonflement sur moût de bière et séjour sur bloc de plâtre, pouvaient également se transformer en asques, renfermant une ou deux petites ascospores.

L'acte sexuel apparent, c'est-à-dire la conjugaison de deux cellules, ne paraît donc pas toujours indispensable à la sporulation. Nous nous proposons d'examiner à nouveau cette question à l'aide de préparations cytologiques.

Toutes les figures reproduites ci-contre ont été obtenues par fixation au liquide de Bouin et coloration à l'hématoxyline ferrique.

Les figures 1 à 4 montrent la conjugaison de deux cellules et la caryogamie qui l'accompagne. On remarquera que, dans tous les exemples choisis, le canal de copulation s'est formé sur les faces ventrales des deux cellules gamètes. Il n'en est pas toujours ainsi. Fréquemment, la conjugaison se produit entre une cellule mère et son bourgeon. Le canal de copulation se développe alors par allongement de l'isthme de communication des deux éléments. Dans ce cas, deux phénomènes nucléaires qu'on peut confondre se produisent successivement :

Le noyau du bourgeon naît d'abord par division; et ensuite il se fusionne à celui de la cellule mère. Dans le cas des exemples représentés, le risque d'une fausse interprétation est bien moins grand, car les deux cellules sont placées côte à côte, ce qui fait supposer que l'une n'est pas fille de l'autre. D'autre part, le canal de copulation est apparu sur les deux faces en regard. La réunion des deux noyaux ne peut s'expliquer que par une caryogamie.

Aux stades 1 et 2, le canal n'est pas encore formé. Le contact s'est établi au moyen de deux becs, à l'intérieur desquels se trouvent les noyaux. Autour de chacun d'eux, le cytoplasme périnucléaire devient visible sous la forme d'une auréole plus claire.

Au stade 3, la caryogamie se réalise à travers le canal. La figure 4 est un des rares cas d'hétérogamie constatés : un des deux noyaux va franchir le canal pour aller à la rencontre de l'autre.

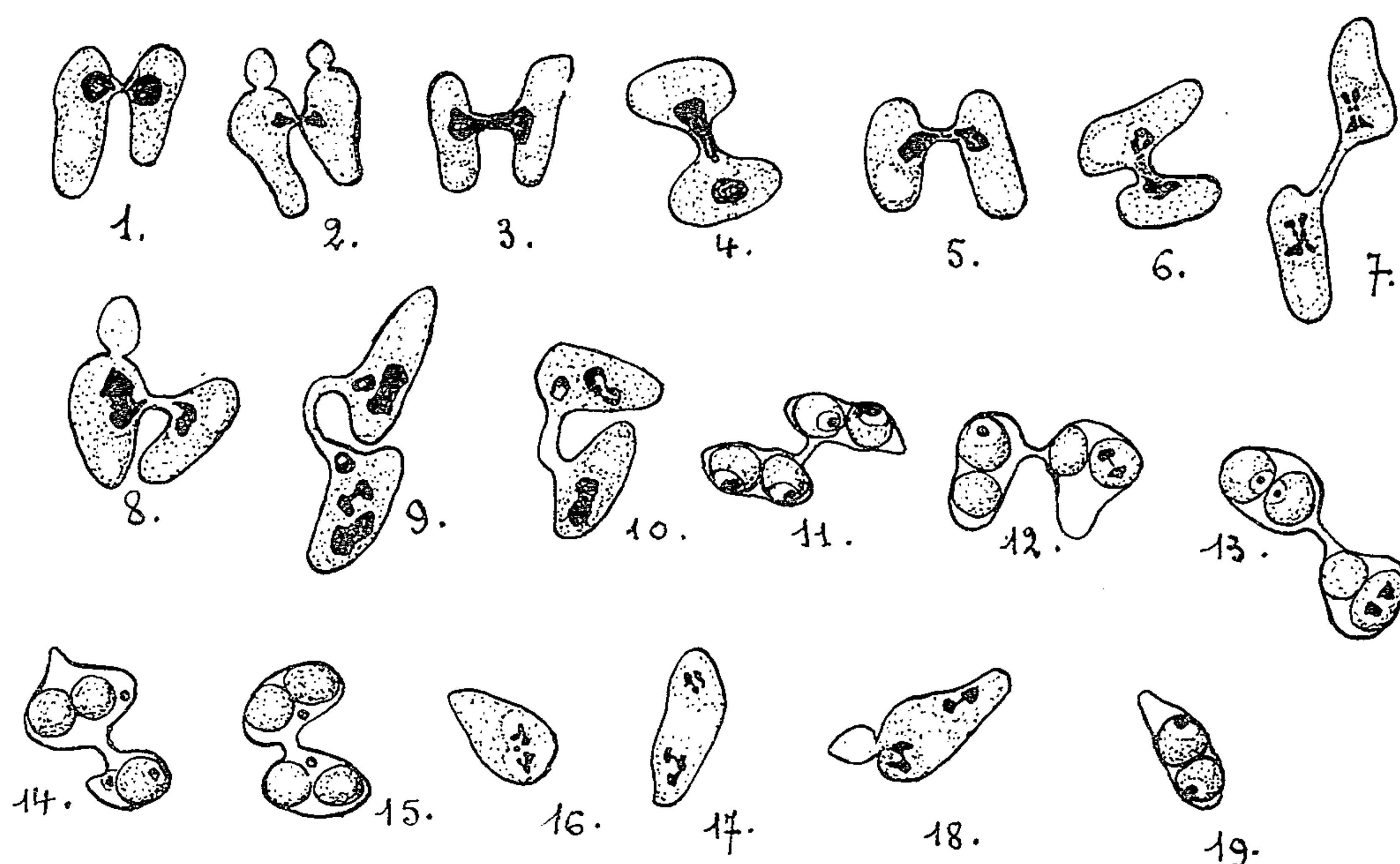


Fig. 1 à 19.

Sur les figures 5 et 6, on constate que le phénomène de caryogamie semble s'accomplir très rapidement; il est aussitôt suivi de la première division (méïose) qu'on peut voir sur les deux figures représentées. Le stade du zygote (un seul noyau dans le territoire des deux cellules conjuguées) est probablement très rare. Sur des centaines de figures examinées, nous n'en avons trouvé qu'une seule qui semble y correspondre.

Les figures 6 et 7 représentent le stade de la deuxième division, donnant naissance aux quatre noyaux qui sont à l'origine des quatre ascospores de l'asque. Le synchronisme des deux mitoses, visible sur la figure 7, n'est pas constant. Fréquemment, une des deux divisions est en retard sur l'autre. C'est ce qui se produit dans le cas de la figure 8.

Dans les figures 9 et 10 on voit des ascospores en cours de développement. Généralement l'asque en renferme quatre. Cependant, quelquefois, une division supplémentaire concernant les quatre noyaux, ou bien seulement un certain nombre d'entre eux se produit. Le résultat est de faire apparaître de curieux couples, unis en forme d'haltère. Ces couples persistent aux stades des ascospores embryonnaires et la forme en haltère

est moins évidente. Les difficultés d'interprétation sont analogues à celles que nous avons signalées précédemment au stade de la conjugaison des cellules (*fig.* 3). Mais l'examen de la cellule vivante entre lame et lamelle révèle l'existence d'asques renfermant de cinq à huit ascospores adultes dans la proportion que les préparations cytologiques laissent prévoir. Les couples de noyaux en question résultent donc bien du phénomène de la division.

Les figures 11 à 15 montrent des structures d'asques à quatre ascospores, dont la croissance est achevée. Dans la majorité des cas, on ne découvre qu'un seul noyau situé dans la zone périphérique ou accolé à la membrane de la spore, et de forme elliptique. La membrane nucléaire, difficilement visible, entoure un nucléoplasme incolore, au sein duquel apparaît nettement le nucléole coloré en noir.

Quelques ascospores sont pourvues de deux noyaux. Le nombre réel d'ascospores binucléées est probablement plus important, car il existe des cas douteux. Sur la figure 12, les deux noyaux sont unis l'un à l'autre. L'image en haltère traduit une division. Au contraire, dans le cas de la figure 13, ils sont nettement séparés.

Des noyaux inemployés à la sporulation sont parfois présents dans l'asque, à côté d'ascospores arrivées à maturité (*fig.* 14 et 15). Généralement, ils sont placés au voisinage du canal de copulation. A notre connaissance, l'existence de ces noyaux n'avait pas encore été signalée, et le problème de leur évolution ultérieure est difficile à préciser avec certitude. Trois hypothèses sont à envisager :

D'abord celle de leur dégénérescence.

Ensuite celle d'une fusion avec le noyau de l'ascospore voisine.

Enfin, celle du développement en ascospore supplémentaire lorsque les conditions de nutrition le permettent.

Or, au cours d'observations en chambre humide, à maintes reprises, nous avons constaté l'apparition d'une quatrième ascospore dans des asques qui, au moment de l'ensemencement, n'en renfermaient que trois.

La dernière hypothèse semble donc la plus vraisemblable.

Enfin, les figures 16 à 19 montrent la formation de l'asque directement aux dépens de la cellule. La figure 16 montre la première division (méïose) qui, le plus souvent, est suivie d'une mitose additionnelle. Il en résulte quatre noyaux (*fig.* 17 et 18) donnant naissance à quatre ascospores. Cependant, un certain nombre d'asques ne renferment que deux ascospores pourvues chacune d'un seul noyau (*fig.* 19).

Conclusions. — En définitive, nos recherches cytologiques sur la sexualité et la formation des asques nous ont d'abord permis de retracer la succession des phénomènes et les résultats obtenus correspondent, dans leur ensemble, à ceux que Guilliermond [2] a déjà décrits.

Nous avons, de plus, remarqué, dans certains asques, la présence de noyaux inemployés à la sporulation.

Enfin, nous avons constaté que quelques ascospores étaient pourvues de deux noyaux. Ce dernier phénomène a été signalé pour la première fois par Winge et Laustsen ([3]) dans le cas d'une Levure du genre *Saccharomyces*. La mise en évidence d'ascospores binucléées permet de mieux comprendre le problème de la sporulation directe. On peut admettre avec Winge et Laustsen que la fusion des deux noyaux en question se réalise au moment de la germination. L'ascospore devient ainsi diploïde et donne ensuite naissance à des cellules qui sporulent directement, sans conjugaison.

(*) Séance du 18 janvier 1965.
([1]) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 745.
([2]) *Comptes rendus*, 133, 1901, p. 242.
([3]) *C. R. Lab. Carlsberg*, série Physiol., 22, n° 6, 1937.

(*Saint-Andelain, Nièvre.*)

GÉNÉTIQUE VÉGÉTALE. — *Étude des mutants résistants au 5-fluorouracile chez le Coprin.* Note (*) de Mme **Françoise Le Hegarat** et M. **Georges Prévost**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les gènes gouvernant la résistance au 5-fluorouracile chez le Coprin se répartissent en cinq loci indépendants : fu^r_0, fu^r_8, fu^r_{11}, fu^r_{28}, fu^r_{31}. Tous les mutants résistants, à l'exception de fu^r_{28}, incorporent moins d'uracile exogène que la souche sauvage. Ils excrètent une pyrimidine dans le milieu de culture.

Un analogue de l'uracile, le 5-fluorouracile (5-FU) inhibe complètement, à une concentration de 8.10^{-8} M, la croissance sur milieu minimal des mycéliums de la souche sauvage + *iso* 10 de *Coprinus radiatus.* Par contre le 5-FU n'affecte pas la germination des spores. L'action du 5-FU peut être totalement supprimée en ajoutant au milieu contenant le 5-FU de l'uracile ou de l'uridine; dans un milieu contenant 10^{-6} M de 5-FU, on doit ajouter 2.10^{-4} M d'uracile pour lever l'inhibition.

Dans le but d'obtenir des souches mutées en ce qui concerne la « régulation » de la chaîne de biosynthèse de l'uracile, on a recherché des mutants résistants à l'action du 5-FU. De tels mutants ont été obtenus en faisant agir soit l'acide nitreux sur des spores, soit des rayons ultraviolets sur des hyphes de type sauvage, puis en sélectionnant les thalles mutés résistants sur des milieux contenant du 5-FU à des concentrations de $1{,}5.10^{-7}$ M et $1{,}5.10^{-6}$ M. Environ 80 souches résistantes ont été obtenues de façon indépendante. L'analyse génétique des dicaryons obtenus par croisement de chacune de ces souches avec la souche sauvage a permis de démontrer que, pour 68 d'entre elles, le déterminisme de la résistance était monogénique. Les gènes responsables de la résistance ont été nommés fu^r, la souche sauvage est fu^s.

L'analyse génétique des croisements entre souches mutantes a été entreprise afin de répartir les gènes en groupes d'allèles. L'existence d'un stade dicaryotique chez le Coprin permet un autre mode de détection des gènes allèles. En effet, un dicaryon $(fu^r_x + fu^r_x)$, x caractérisant un locus donné, a un degré de résistance au moins égal à celui de la souche monocaryotique fu^r_x, tandis que le dicaryon $(fu^r_x fu^s_y + fu^s_x fu^r_y)$ a une résistance inférieure à celle de chacune des souches monocaryotiques impliquées. L'emploi des deux moyens de détermination de l'allélisme a conduit à placer les gènes dans au moins cinq loci distincts : fu^r_0, fu^r_8, fu^r_{11}, fu^r_{28}, fu^r_{31}. Les différents loci fu^r sont indépendants. La répartition des mutants entre les divers loci est très inégale : sur 60 mutants, 43 sont fu^r_0 et 6 sont fu^r_8. Ceci peut être dû soit à des fréquences de mutation différentes selon les loci, soit plus probablement aux conditions de la sélection, les mycéliums fu^r_0 les plus résistants étant favorisés.

Le locus fu_0^r situé sur le chromosome VIII est lié à *ur* 19, fu_{28}^r sur le chromosome III est lié à *ur* 13; fu_{11}^r se trouve sur le chromosome I ([1]).

Entre les diverses souches mutées à un même locus, on note des différences relativement importantes dans le degré de résistance au 5-FU. On peut toutefois caractériser chaque locus par la souche présentant le niveau de résistance le plus élevé (tableau I).

TABLEAU I.

Doses de 5-FU inhibant la croissance des souches fu^r et fu^s.

Inhibition	Souches.					
%.	fu_0^r.	fu_8^r.	fu_{11}^r.	fu_{28}^r.	fu_{31}^r.	fu^s.
100....	1.10^{-4} M	8.10^{-6} M	4.10^{-7} M	8.10^{-6} M	4.10^{-7} M	8.10^{-8} M
50.....	7.10^{-6} M	4.10^{-6} M	1.10^{-7} M	1.10^{-7} M	5.10^{-8} M	3.10^{-8} M

Les dicaryons ($fu_x^r + fu^s$) ont une résistance intermédiaire entre celle des dicaryons ($fu_x^r + fu_x^r$) et celle des dicaryons ($fu^s + fu^s$). Les gènes fu^r sont donc généralement semi-dominants, ils agissent indépendamment dans le dicaryon.

Les souches fu_0^r et fu_8^r libèrent dans le milieu de culture des dérivés pyrimidiques permettant la croissance des souches ur^-. Dans le cas de fu_0^r il s'agit d'uridine; cette substance peut atteindre une concentration de 3.10^{-5} M pour une culture contenant 0,25 mg de protéines mycéliennes par millilitre.

Dans le but d'étudier le mode d'action des gènes de résistance au 5-FU et de préciser leurs rapports avec le métabolisme de l'uracile, une comparaison a été faite entre l'incorporation de l'uracile ^{14}C-2 par les souches fu^r et fu^s. Des thalles en croissance sont placés sur un milieu contenant la substance marquée et l'incorporation est mesurée pendant un temps court. Dans ces conditions, l'uracile est incorporé six fois plus lentement par un mycélium fu_0^r que par un mycélium fu^s. On peut également cultiver des souches fu^r et fu^s sur un milieu radioactif durant 96 à 120 h. L'incorporation des substances radioactives se fait en présence d'uracile non radioactif (0,1 à 5.10^{-4} M selon les expériences). La *radioactivité totale* du mycélium est mesurée, puis rapportée à la quantité de *protéines* mesurée selon la technique du biuret. Les résultats permettent d'évaluer globalement le métabolisme de l'uracile exogène. Cette seconde technique a été appliquée au dicaryon ($fu^r + fu^s$) chez lequel elle confirme le caractère semi-dominant des gènes fu^r (tableau II).

Exception faite pour la souche fu_{28}^r, la résistance au 5-FU s'accompagne d'une incorporation de l'uracile plus faible que celle caractérisant la souche sauvage. La situation observée est assez voisine de celle décrite par F. Lacroute [([2]), ([3])] dans le cas de la levure de boulangerie.

On peut envisager plusieurs systèmes conduisant à la résistance au 5-FU. Une modification dans la participation des pyrimidines exogènes à la

synthèse du produit final de la chaîne de l'uracile, l'uridine 5'-phosphate (UMP), peut être due soit à une pénétration déficiente dans la cellule *fu*^{r} de toutes les pyrimidines (4) ou du 5-FU seul, soit à une mauvaise

TABLEAU II.

Incorporation de l'uracile ^{14}C-2.

Cultures de 120 h sur milieu minimal + uracile ^{12}C-2 (10^{-4} M) + uracile ^{14}C-2 (10^{-2} µCi). L'incorporation est exprimée en pourcentage de l'incorporation de la souche sauvage prise comme référence.

	Monocaryons.	Dicaryons.		
		($fu^r + fu^r$).	($fu^r + fu^s$).	($fu^s + fu^s$).
fu^s	(100)	–	–	(100)
fu^r_0	9	8	44	–
fu^r_8	52	45	82	–
fu^r_{11}	66	89	105	–
fu^r_{28}	118	105	111	–
fu^r_{31}	68	76	89	–

transformation des pyrimidines exogènes en nucléotides par suite de l'absence de phosphorylase dans les souches *fu*^{r}. Une production plus importante d'UMP dans les cellules *fu*^{r} que dans les cellules *fu*^{s} conduira à une compétition plus forte entre l'UMP endogène et l'UMP ou le 5-FUMP exogènes. Enfin la capacité pour la cellule de distinguer l'UMP du 5-FUMP devrait conduire à l'élimination de ce dernier du métabolisme de la cellule. Une analyse enzymologique des souches *fu*^{r} et *fu*^{s} doit permettre de préciser les mécanismes réellement en cause.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) G. PREVOST, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 12e série, 3, 1962, p. 426-546.

(2) F. LACROUTE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 4213.

(3) F. LACROUTE, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 2172.

(4) E. S. KEMPNER, *Biochim. Biophys. Acta*, 53, 1961, p. 111-122.

(Laboratoire de Génétique physiologique du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

GÉNÉTIQUE. — *Expérience de sélection par rapport à une réaction conditionnée d'évitement chez le Rat.* Note (*) de MM. **Giorgio Bignami** et **Daniel Bovet**, associé étranger de l'Académie.

Une expérience de sélection portant sur l'acquisition d'un comportement conditionné d'évitement dans une cage de Warner a été poursuivie chez le Rat au cours de cinq générations successives. Les animaux sélectionnés pour un conditionnement rapide ont présenté une amélioration régulière du niveau de leurs performances qui s'est trouvé au contraire abaissé par rapport à la génération parentale dans la lignée à conditionnement lent.

Les études génétiques portant sur l'acquisition des comportements conditionnés ont été jusqu'ici peu nombreuses par rapport à celles portant sur différents aspects du comportements inné [*cf.* les revues générales ([1]), ([2]) et ([3])]. En ce qui concerne particulièrement les expériences de sélection, les recherches aujourd'hui classiques de Tolman ([4]) et de Tryon ([5]), portant à l'établissement de souches de rats qui présentent des aptitudes très différentes dans l'apprentissage du labyrinthe, n'ont été étendues jusqu'à présent qu'à des formes très voisines d'apprentissage [([6]), ([7]), ([8])].

En ce qui a trait notamment au comportement conditionné de fuite et d'évitement, qui présente un intérêt particulier en raison du caractère élémentaire de la motivation mise en œuvre, les seules recherches qui aient été jusqu'ici poursuivies concernent les différences existant entre certaines souches génétiquement plus ou moins homogènes d'une même espèce [Souris ([9]), ([10]); Rat ([11]) à ([17])].

Le comportement conditionné d'évitement a été utilisé au cours des dernières années dans notre laboratoire pour étudier les effets des hormones thyroïdiennes [([18]), ([19])] et de substances douées d'une action stimulante sur le système nerveux [([20]), ([21]), ([22])] sur l'apprentissage chez le Rat. Jusqu'à présent les difficultés dérivant de la variabilité individuelle — très élevée — ont été surmontées en faisant recours à un protocole d'expérience comportant des blocs randomisés, chaque portée de rats étant considérée comme un bloc. Le fait même que dans une grande partie des expériences les différences de comportement des portées ont été statistiquement significatives [([18]), ([22])] nous a suggéré d'entreprendre une expérience de sélection en vue de préciser l'importance des facteurs génétiques.

Matériel et méthodes. — La technique utilisée comporte l'emploi d'un dispositif automatique de programmation et d'enregistrement des réactions conditionnées de fuite et d'évitement dans une cage de Warner (*shuttle box*) [([12]), ([23]), ([24])]. Placés à l'intérieur d'une cage bipartite dont le fond est constitué d'une grille traversée alternativement dans l'une et l'autre parties par un courant suffisamment intense pour les induire à passer de l'un à l'autre des deux compartiments, les rats sont soumis à cinq

séances quotidiennes de 50 essais chacune, à 30 s d'intervalle. Au cours de chaque essai le stimulus conditionné (lumière, SC) précède de 5 s le stimulus inconditionné (choc électrique de 1,5 mA dans la grille formant le fond de la cage (SI). Le stimulus conditionné (CS) prend fin avec le déplacement de l'animal de l'une à l'autre moitié de la cage, soit que le déplacement ait lieu après le début du choc (réaction de fuite, RI) soit avant (réaction d'évitement, RC).

62 rats non sélectionnés (39 mâles et 23 femelles) élevés dans notre laboratoire ont été utilisés comme génération parentale. Les parents de ces animaux provenaient d'une colonie de rats Wistar albinos d'un élevage commercial.

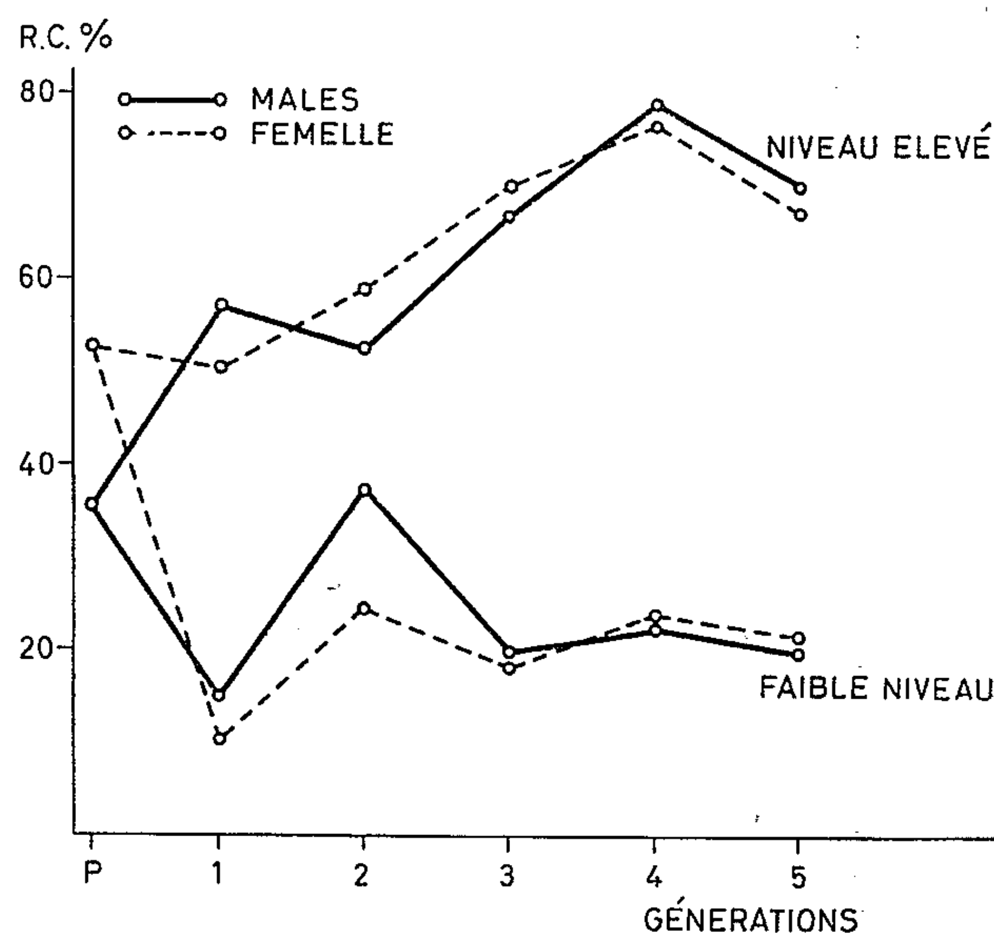


Fig. 1. — Effet de la sélection pour un niveau élevé de conditionnement d'évitement (courbes supérieures) et un faible niveau de conditionnement d'évitement (courbes inférieures). Le nombre de rats en chaque génération est indiqué dans le tableau I. ———— mâles; — — — — femelles.

CR, moyenne des réponses conditionnées d'évitement au cours de cinq séances quotidiennes de 50 essais chacun (250 essais au total); P, génération d'origine; 1 à 5, générations successives de l'expérience de sélection.

Dans cette génération et dans toutes les suivantes les animaux ont été choisis pour la reproduction en rapport avec la vitesse d'acquisition de la réaction d'évitement. Seuls les animaux exhibant une acquisition rapide au cours de la première séance et une bonne rétention d'une séance à l'autre ont été utilisés pour établir la lignée à conditionnement rapide. Par contre, les animaux ne donnant aucune réaction conditionnée le premier jour et exhibant une acquisition très lente (ou, souvent, aucune acquisition) au cours des séances suivantes ont été utilisés pour établir la lignée à conditionnement lent.

L'ensemble des animaux a été maintenu dans des conditions rigoureusement comparables. En particulier, les rattes gestantes et allaitant et leurs petits ont été manipulées le moins possible et selon un schéma constant pendant toute la durée de l'expérience. Il a été décrit en effet que certains types de stimulation des petits au cours des deux premières semaines après la naissance peuvent modifier la vitesse d'acquisition de

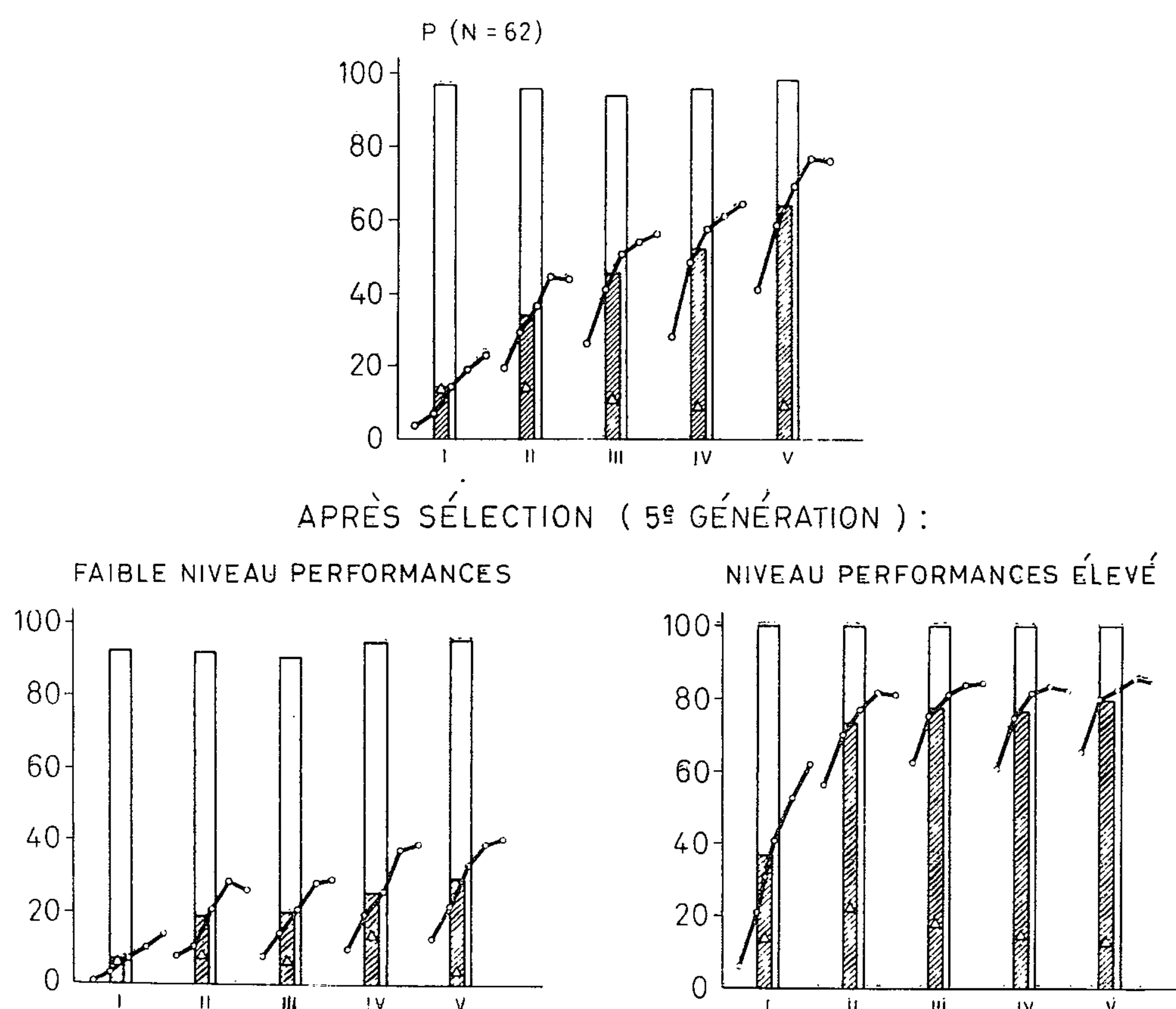


Fig. 2. — Vitesse d'acquisition du comportement d'évitement avant le début de l'expérience de sélection et après cinq générations de sélection. Pour chacune des cinq épreuves quotidiennes (I à V) les colonnes hachurées indiquent les pourcentages des réponses conditionnées; les colonnes blanches indiquent l'ensemble des réactions inconditionnées et conditionnées; les triangles blancs montrent le pourcentage des essais comportant une ou plusieurs réponses additionnelles. Une série distincte de courbes (o— o —) correspond aux pourcentages des réponses conditionnées au cours des cinq périodes de 10 essais constituant chaque épreuve quotidienne.

la réaction d'évitement au cours des tests conduits quand les animaux atteignent l'âge adulte [*cf.* la revue générale ([21])]. Les tests de conditionnement ont été conduits quand les animaux avaient atteint l'âge de 65 à 90 jours.

Résultats. — La figure 1 montre le nombre moyen des réponses conditionnées (RC) dans la génération de départ et dans les cinq générations

suivantes de l'expérience de sélection. Il est évident que le procédé suivi a porté à une amélioration constante des performances des animaux de la lignée sélectionnée pour un conditionnement rapide. Seule une faible diminution du nombre des réponses conditionnées a été observée en cinquième génération, mais il faut remarquer que les fluctuations sont plutôt la règle que l'exception au cours des expériences de sélection. Dans la lignée à conditionnement lent, une réduction remarquable du niveau des performances en première génération a été suivie d'une oscillation assez marquée, mais finalement le nombre moyen des réponses conditionnées semble s'être stabilisé à un niveau trois à quatre fois inférieur à celui de l'autre lignée.

Une réduction de la variabilité individuelle à l'intérieur des souches sélectionnées a été également observée. Tandis que l'écart standard du nombre des réponses conditionnées (RC) a été de 51,8 pour la génération parentale et a oscillé entre 43,2 et 51,9 dans une série de groupes d'animaux non sélectionnés au cours de trois ans, il s'est maintenu entre 26,1 et 32,6 dans la souche à haut niveau de conditionnement et entre 41,7 et 41,9 dans la souche à bas niveau de conditionnement au cours des trois dernières générations (3e, 4e et 5e).

La figure 2 montre, séance par séance, les performances des animaux de la génération de départ et celles des animaux des deux souches après cinq générations de sélection.

Il est évident que la sélection a porté soit sur la vitesse d'acquisition de la réponse conditionnée au cours de chaque séance, soit sur la rétention d'une séance à l'autre. Toutes les analyses de variance pour les différentes séances et groupes de séances, au cours des générations successives, ont montré que les différences entre souches (lignées) sont toujours hautement significatives ($p < 0{,}001$) tandis que l'influence du sexe n'apparaît pas évidente. L'interaction *lignée* $\times$ *sexe* ne s'est montrée statistiquement significative qu'à la deuxième génération ($p < 0{,}01$), du fait que les femelles ont montré des performances un peu *supérieures* à celles des mâles dans la lignée à conditionnement rapide et très *inférieures* à celles des mâles dans la lignée à conditionnement lent.

Le tableau I montre que le nombre d'animaux atteignant un critère de neuf réponses conditionnées (RC) sur 10 essais consécutifs a été toujours significativement différent dans les deux lignées dès la première génération. Il est intéressant de remarquer qu'en troisième génération la plupart des rats n'ayant pas atteint le critère considéré soumis à des épreuves de plus longue durée (250 essais par jour à 30 s d'intervalle), ont atteint un haut niveau de conditionnement après un nombre variable de séances; une incapacité totale à acquérir la réaction conditionnée d'évitement n'a pu être observée chez aucun des animaux. La sélection a porté à la fois sur la vitesse d'acquisition et sur la rétention (*fig.* 2).

TABLEAU I.

Effet de la sélection sur la proportion des rats atteignant un critère représenté par neuf réponses conditionnées (RC) *dans une succession de dix cycles* (*).

	Haut niveau de conditionnement.	Bas niveau de conditionnement.	Signification de la différence χ^2.
	% des rats atteignant le critère.		
Génération parentale........	82,2 (62).		
1re génération............	95,7 (47)	22,2 (18)	$p < 0,001$
2e »	87,8 (41)	56,3 (71)	$p < 0,001$
3e »	97,7 (44)	36,7 (60)	$p < 0,001$
4e »	96,2 (53)	46,1 (26)	$p < 0,001$
5e »	97,9 (95)	37,5 (56)	$p < 0,001$

(*) Les chiffres entre parenthèses correspondent au nombre de rats de chaque groupe.

Discussion. — Les résultats exposés montrent que la vitesse d'acquisition de la réaction conditionnée d'évitement est tout au moins en partie réglée par des facteurs génétiques. Le rôle de ceux-ci apparaît d'autant plus nettement qu'aucune modification des performances n'a été observée dans la population d'origine pendant les trois années où l'expérience a été poursuivie.

Les modifications du niveau des performances produites par la sélection s'accompagnent d'une diminution de la variabilité individuelle. Celle-ci apparaît moins importante dans les souches sélectionnées que dans celles d'origine.

A côté de l'intérêt qu'elle présente pour l'analyse de la transmission héréditaire des aptitudes l'obtention de souches présentant des niveaux de performances particulièrement bas ou particulièrement élevés ouvre de nouvelles perspectives aux recherches dans le domaine de la neurophysiologie et de la psychologie expérimentale.

Dès à présent il apparait toutefois que les techniques récemment mises au point pour la programmation et l'enregistrement automatique du comportement acquis seront susceptibles de constituer un auxiliaire précieux des recherches poursuivies dans le domaine de la génétique du comportement.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) E. CASPARI (*in* A. Roe et G. G. Simpson, éds), *Behaviour and evolution*, Yale University Press, New Haven, 1958, p. 103.

(2) P. L. BROADHURST (*in* H. J. Eysenck, éd.), *Experiments in personality*, I; *Psychogenetic and Psychoparmacology*, Routledge and Kegan Paul, London, 1960, p. 1.

(3) G. E. MC CLEARN (*in* L. Postman, éd.), *Psychology in the Making*, A. A. Knopf, New York, 1962, p. 144.

(4) E. C. TOLMAN, *J. Comp. Psychol.*, 4, 1924, p. 1.

(5) R. C. TRYON, *Yearb. Nat. Soc. Stud. Educ.*, 39 (1), 1940, p. 111.

(6) W. T. HERON, *J. Genet. Psychol.*, 59, 1941, p. 41.

(7) W. T. HERON, *J. Comp. Psychol.*, 19, 1935, p. 77.
(8) W. R. THOMPSON, *Proc. Ass. Res. Nerv. Ment. Dis.*, 33, 1954, p. 209.
(9) J. A. KING et A. MAVROMATIS, *J. Comp. Physiol. Psychol.*, 49, 1956, p. 465.
(10) V. H. DENEBERG, *Science*, 130, 1959, p. 451.
(11) A. K. MYERS, *J. Comp. Physiol. Psychol.*, 52, 1959, p. 381.
(12) D. BOVET, G. L. GATTI et M. FRANK, *Sc. Repts. Ist. Super. Sanità*, 1, 1961, p. 127.
(13) C. Y. NAKAMURA et N. H. ANDERSON, *J. Comp. Physiol. Psychol.*, 55, 1962, p. 740.
(14) S. OWEN, *J. Genet. Psychol.*, 103, 1963, p. 147.
(15) P. L. BROADHURST et S. LEVINE, *Brit. J. Psychol.*, 54, 1963, p. 121.
(16) S. LEVINE et A. WETZEL, *J. Comp. Physiol. Psychol.*, 56, 1963, p. 879.
(17) C. Y. NAKAMURA et N. H. ANDERSON, *Psychol. Repts.*, 14, 1964, p. 327.
(18) G. BIGNAMI, *Rend. Ist. Super. Sanità*, 25, 1962, p. 165.
(19) D. BOVET, F. BOVET-NITTI, G. BIGNAMI et O. ORSINGHER (*in* C. F. Cori, V. G. Foglia, L. F. Leloir et S. Ochoa, éds.), *Perspectives in Biology*, Elsevier, Amsterdam, 1962, p. 210.
(20) D. BOVET, G. BIGNAMI et F. ROBUSTELLI, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 778.
(21) D. BOVET et L. AMORICO, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3901.
(22) G. BIGNAMI, *Psychopharmacologia*, 5, 1964, p. 264.
(23) D. BOVET, G. L. GATTI, J. PECORI-GIRALDI et M. FRANK (*in* E. Rothlin, éd.), *Neuro-psycho-pharmacology*, Elsevier, Amsterdam, 1961, p. 142.
(24) V. H. DENENBERG (*in* E. S. E. Hafez, éd.), *The Behaviour of Domestic animals*, Baillière, Tindall and Cox, London, 1962, p. 109.

(*Istituto Superiore di Sanità,*
299, Viale Regina Elena, Roma.)

PROTISTOLOGIE. — *Survie d'un Sporozoaire* (Gregarina garnhami *Canning*, Eugregarina, Gregarinidæ) *dans divers milieux de culture.* Note (*) de M. **Jean-Claude Corbel**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dans le but d'étudier l'incorporation d'acides aminés et d'hexoses marqués par une Grégarine parasite d'Insectes Orthoptères, j'ai cherché à faire survivre, *in vitro*, des stades végétatifs de *Gregarina garnhami* Canning hébergés par *Locusta migratoria* L.

Divers milieux contenant un ou plusieurs métabolites ont été utilisés. Dans chaque cas le pH du milieu est ajusté à 6,2 ([1]). Les milieux renferment 200 unités/ml de streptomycine et 0,5 °/₀₀ de nipagine M (antilevure).

Les Grégarines, prélevées aseptiquement dans l'intestin moyen des hôtes, sont lavées à plusieurs reprises dans le milieu utilisé. Les cultures sont réalisées en lame creuse, la goutte de milieu étant immergée sous de l'huile de paraffine. Cette méthode, favorable à l'observation microscopique, ne se prête pas au renouvellement aisé du milieu; aussi, d'autres cultures ont-elles été faites dans de petits tubes à essai. Le matériel de culture et les instruments sont stérilisés pendant 30 mn à 120°C en atmosphère humide. Afin d'atténuer un éventuel effet photoléthal ou photoinhibiteur, les manipulations des Grégarines sont conduites avec le minimum de lumière compatible avec les observations et les cultures sont placées à l'obscurité.

Dans les solutions isotoniques, renfermant 0,9 % au total de ClNa, KCl, $CaCl_2$, Cl_2Mg, PO_4HNa_2, la survie des Grégarines ne dépasse pas 2 à 3 h. Les associations succombent les premières, les céphalins et sporadins en dernier lieu. Aucune association ou syzygie ne se produit dans de tels milieux. Lorsqu'une syzygie est en cours lors de la mise en milieu artificiel, elle avorte, sauf si la gangue mucilagineuse a déjà été formée. Dans ce cas, l'enkystement se poursuit normalement. Les kystes obtenus, placés en chambre humide, sporulent comme des kystes normalement évacués par l'hôte.

Lorsque les solutions précédentes sont enrichies par un sucre ou un acide aminé, les résultats varient avec la nature du métabolite introduit.

Le glucose et le fructose assurent des survies de 24 h environ dans les cas les plus favorables. Le taux de survie s'abaisse très sensiblement après la 7ᵉ heure. Après 24 h, seuls 5 % environ des céphalins et sporadins survivent.

Le tréhalose et le saccharose n'assurent pas une durée de survie meilleure que la solution physiologique initiale. Après 7 h, tous les stades représentés dans la culture périssent.

Les acides aminés suivants, utilisés à des concentrations de 1 %, se révèlent incapables d'assurer une survie de plus de 7 h : serine, tryptophane, glycocolle, alanine, cystéine.

Des survies de 24 h ont été obtenues dans un milieu contenant 1 % de méthionine, aussi bien pour les associations que pour les stades solitaires. Le taux de survie après ce délai demeure toutefois très faible (5 %).

La proline a donné des résultats plus satisfaisants, en assurant une survie de 48 h à près de 10 % des céphalins, sporadins et associations placés en culture. Il est à noter que cet acide aminé est largement représenté chez les Acridiens, au moins dans l'hémolymphe ([2]).

En associant dans un même milieu, glucose, fructose, méthionine et proline, des taux de survie de 30 % s'observent après 48 h, mais de telles cultures ne dépassent pas 3 jours. Le même taux de survie a été maintenu jusqu'à 4 jours en remplaçant les deux acides aminés par un hydrolysat de lactalbumine.

Les meilleurs résultats, avec des survies de 100 % des sporadins et céphalins et 60 % environ des associations après 8 jours, sont obtenus dans le milieu suivant :

Glucose	12 000 mg/l
Fructose	1 000 »
Hydrolysat de lactalbumine	1 500 »
Extrait de levure	100 »
Acide ascorbique	5 »
NaCl	8 000 »
KCl	300 »
$CaCl_2$	200 »
$MgCl_2$, $6H_2O$	100 »
HNa_2PO_4	250 »

Quelques associations de jeunes sporadins s'effectuent dans ce milieu; aucune des grosses associations mises en culture ne s'est enkystée; les associations continuent à croître sans qu'aucune syzygie ne se déclare. L'addition, au milieu, d'hémolymphe de larves du 5e stade préalablement débarrassée par centrifugation de ses éléments figurés n'amène aucune syzygie parmi les associations placées en survie. Ce fait suggère l'hypothèse que les enkystements massifs observés chez les larves du 5e stade, peu avant la mue imaginale de *Locusta* ([3]), ne sont pas directement provoqués par l'hormone de mue produite par les glandes ventrales.

L'addition au milieu précédent de trace de thymidine n'améliore pas le taux et la durée des survies. Ce nucléoside s'est montré toxique pour des concentrations supérieures à 0,5 ‰.

En résumé :

1° *Gregarina garnhami* semble posséder des besoins nutritionnels étendus. La survie de la Grégarine ne peut être assurée, dans un milieu convenablement tamponné, par des solutions simples d'hexoses ou d'acides aminés.

2° L'amélioration notable des taux et des durées de survies par l'addition au milieu d'acide ascorbique et d'extrait de levure suggère l'incapacité des Grégarines de synthétiser elles-mêmes les facteurs de croissance qui leur sont nécessaires.

3° Les diholosides utilisés, saccharose et tréhalose, n'assurent pas la survie, même brève, des Grégarines. Ces molécules ne semblent pas utilisables, soit qu'en raison de leur taille et structure elles ne puissent franchir la membrane, soit que le Protiste ne dispose pas de l'hydrolase susceptible de les scinder en hexoses.

4° Les céphalins se comportent, en culture, comme les sporadins. Cette observation ne permet pas de nier le rôle absorbant attribué à l'épimérite fiché dans la cellule-hôte. Elle indique simplement que l'incorporation de certains métabolites indispensables au céphalin ne nécessite pas l'intervention obligatoire de la cellule-hôte. Ces métabolites sont peut-être puisés directement dans la lumière intestinale par le protomérite et le deutomérite du céphalin.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) W. A. L. EVANS et D. W. PAYNE, *J. Insect. Physiol.*, 10, 1964, p. 657-674.

(2) G. H. DUCHATEAU et M. FLORKIN, *Arch. Int. Physiol.*, 66, 1958, p. 573.

(3) J.-C. CORBEL, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 207.

(*Laboratoire de Biologie animale du S. P. C. N., Faculté des Sciences*, 12, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

ANATOMIE. — *Les adaptations anatomiques du Lézard apode* Feylinia currori *Gray au fouissage par reptation ondulante.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Gasc**, présentée par M. Jacques Millot.

Étude inédite de la musculature d'un lézard africain dépourvu de membres : elle révèle de nombreuses dispositions originales, présente un type ultime de réduction de la métamerie myoseptale de la musculature épisomatique, et met en relief une convergence évolutive nette avec les Serpents.

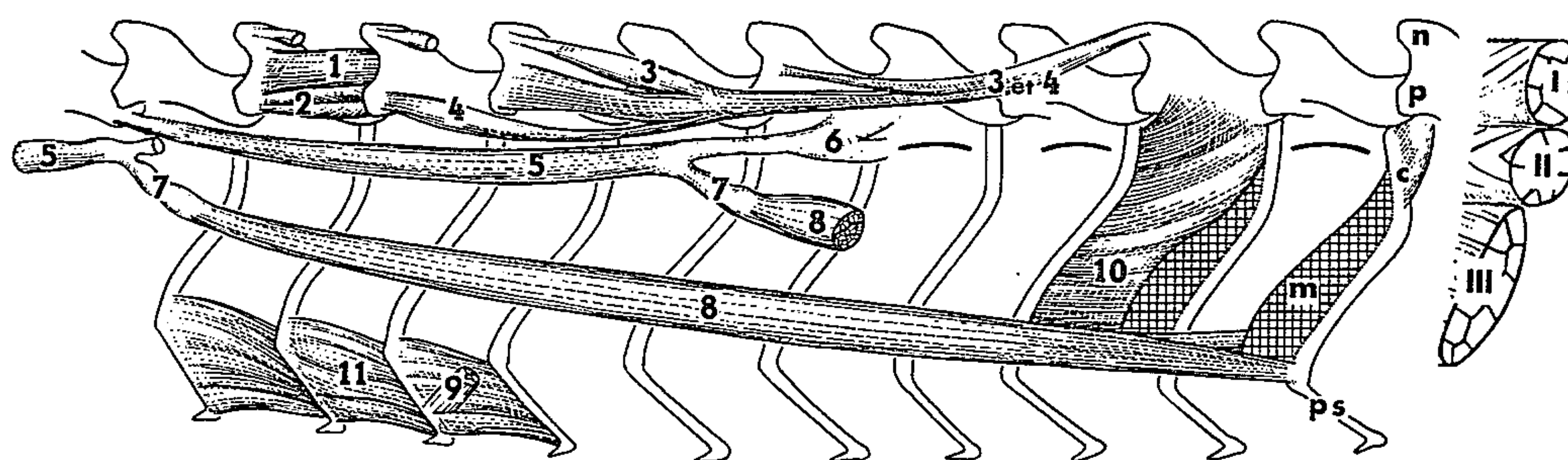
Feylinia currori Gray, Lézard dépourvu de membres pairs, forme à lui seul la famille des Feylinidés dont la musculature n'a jamais été étudiée. Il s'agit d'une espèce africaine assez rare placée au voisinage immédiat des Scincidés (Camp, 1923), ou même incorporée à cette famille (Romer, 1956), sur le seul examen des caractères externes et squelettiques. Notre étude a été menée sur un exemplaire provenant de Pointe-Noire, qui nous a été communiqué par le Professeur J. Guibé, et sur un squelette conservé dans les collections du Laboratoire d'Anatomie comparée du Muséum.

La rareté de cet animal s'explique probablement par son biotope particulier : il semble surtout fréquenter les souches d'arbres. Sa fréquence apparaît ainsi liée aux travaux de déforestation accompagnant l'établissement des routes. Ce détail écologique s'accorde parfaitement avec nos observations anatomiques selon lesquelles ce lézard ne paraît pas fouir en sol compact.

Feylinia présente extérieurement plusieurs des traits particuliers aux Amphisbénidés et Typhlopidés, Squamates fouisseurs dont certains représentants vivent dans les mêmes régions : grandes écailles labiales et rostrale, œil très petit recouvert par une écaille fixe pentagonale, réduction de l'appareil auditif externe (la membrane tympanique est séparée du tégument par les muscles dépresseurs de la mandibule), absence totale d'appendices locomoteurs.

Par d'autres caractères *Feylinia* s'éloigne au contraire des fouisseurs. C'est ainsi que la queue, autotomique, représente 32 % de la longueur totale, valeur assez courante chez les Scincidés rampants de surface (le Seps, par exemple). Chez les fouisseurs cet organe est très court, trapu, servant de point d'appui postérieur dans la progression souterraine; ces derniers montrent toujours une concordance numérique entre les rangées transversales d'écailles et les segments vertébraux, car une importante musculature cutanée relie fonctionnellement le tégument à l'axe vertébral et aux côtes; les écailles rhomboïdales sont, au contraire, chez *Feylinia*, en discordance numérique avec les vertèbres. De même le squelette ne possède aucun des caractères classiquement décrits comme corrélatifs du fouissage. Malgré un fort allongement du tronc (respectivement 72 à 75 vertèbres présacrées, soit 10 vertèbres de plus que notre Orvet), la

morphologie vertébrale ne s'écarte pas du type lacertilien. L'épine neurale est bien développée et le centre ne montre aucun aplatissement dorso-ventral. Les sept premières vertèbres (les dix premières sur le squelette en collection) possèdent des hypapophyses. Ce fait, joint à la position très postérieure du cœur, semble indiquer une extension, vers l'arrière, de la région cervicale. Il y a deux vertèbres sacrées ankylosées portant chacune une paire de côtes soudées, en contact par leurs extrémités. Les vertèbres caudales portent des os chevrons bien développés. La première ressemble tout à fait à une vertèbre sacrée par sa côte soudée élargie distalement. Cette forte « sacralisation » de la région caudale, par laquelle a dû se faire l'allongement phylogénétique du tronc, correspond ontogénétiquement à la formation d'apophyses bifurquées (lymphapophyses), protectrices des cœurs lymphatiques. Il s'agit là d'une substitution de fonction au cours de l'évolution. La première paire de côtes est portée par la 4e vertèbre, elle s'articule sur une synapophyse saillante, légèrement oblique en arrière. Les ceintures sont réduites à l'état de baguettes osseuses : scapulo-coracoïde et ilion. Un important complexe parasternal s'étend de la 8e à la 39e vertèbre, fermant ventralement chaque arc costal; le premier chevron parasternal s'engage ventralement entre les deux moitiés de la ceinture scapulaire. Ce « sternum » gagne donc l'axe vertébral à un niveau légèrement plus antérieur (8e vertèbre) que chez la plupart des Lacertiliens (9e vertèbre).



Feylinia currori. Représentation schématique de la musculature axiale. c, côte; m, myosepte; p, postzygapophyse; ps, pièce parasternale; n, épine neurale. I : *colonne médiale*; 1, multifide; 2, interarticulaire supérieur; 3, épineux; 4, demi-épineux. II : *colonne moyenne*; 5, long dorsal; 6, tendon médial du long dorsal; 7, tendon latéral du long dorsal. III : *colonne latérale*; 8, ilio-costal; 9, oblique externe, insertion caudale érignée vers le haut; 10, intercostal externe; 11, intercostal ventral.

La musculature confirme l'originalité de *Feylinia* au sein des Squamates fouisseurs. Elle ne met directement ou indirectement en œuvre que des éléments squelettiques; dépourvu de musculature propre, le tégument ne peut jouer de rôle actif dans la locomotion. La musculature de l'épisome comporte les trois colonnes longitudinales classiquement décrites : colonne médiale (transversaire épineux), colonne moyenne (long dorsal), et colonne latérale (ilio-costal), constituées chacune par des faisceaux successifs

naissant sur un segment vertébral. Les colonnes médiale et latérale se rapprochent fortement, par la disposition de leurs faisceaux, de l'organisation propre aux serpents. Chaque faisceau du transversaire épineux résulte de la fusion de couches profondes (*spinalis* et une partie du *multifidus*) avec la couche superficielle (*semi-spinalis*). L'ensemble s'insère cranialement par un seul tendon sur une épine neurale, comme chez les Boïdés. L'ilio-costal se distingue par l'absence totale d'interruption myoseptale sur le trajet de ses faisceaux. Chacun naît médialement sur le tendon latéral du long dorsal, disposition assez générale chez les Squamates, franchit vers l'avant neuf espaces intervertébraux, puis s'insère latéralement sur une côte et sur le myosepte transversal qui s'en dégage.

Feylinia nous propose ainsi le cas ultime vers la réduction de la métamérie myoseptale de la musculature épisomatique. Des lézards à membres régressés, l'Orvet (*Anguis fragilis*) et le Seps (*Chalcides lineatus*) montrent des étapes de cette réduction. Chez *Feylinia*, l'ilio-costal atteint sur ce point le degré de spécialisation des Ophidiens; cependant les faisceaux sont simplement juxtaposés alors qu'ils se recouvrent d'une manière complexe chez les serpents. Cette forme d'ilio-costal permet la réunion directe, par l'intermédiaire du grand dorsal, d'une vertèbre et d'une côte séparées par un grand nombre d'espaces vertébraux; l'absence totale d'interruptions myoseptales dans l'ilio-costal n'est pas due à une réduction des myoseptes, bien développés au contraire, et sur lesquels s'attachent les fibres d'une musculature intercostale très épaisse; un faisceau isolé de l'intercostal ventral unit les extrémités successives des pièces parasternales. Le droit abdominal manque dans toute la région parasternale.

Les muscles axiaux secondairement annexés à la ceinture (musculature extrinsèque) subsistent dans la région scapulaire. Le pectoral est le seul à paraître parmi les muscles propres au membre; son insertion a émigré secondairement sur les deux tiers distaux du scapulo-coracoïde. Ses fibres s'épanouissent en nappe triangulaire et s'insèrent sur un raphé médian tendu entre les trois premières pièces parasternales.

Selon nous le fouissage serait assuré chez *Feylinia* par la combinaison de deux mouvements simultanés : perforation apicale du substrat par des mouvements de flexion dorso-ventrale de la tête, et progression par reptation ondulante. Les activités musculaires se répartiraient ainsi : la colonne médiale détermine une extension dorsale de la partie cervicale, tandis que la masse intercostale crée, par sa contraction bilatérale, une grande rigidité du cylindre vertébro-costo-parasternal; l'ensemble long dorsal-ilio-costal joue le rôle de fléchisseur latéral : il exerce ainsi sur le substrat les pressions latérales assurant, par addition des forces de réaction, l'énergie nécessaire à la progression.

Ce fouissage par simple reptation ondulante d'un corps cylindrique peu déformable s'accorde avec des proportions générales très comparables à celles des formes de surface, contrairement à ce qu'on observe chez les

fouisseurs utilisant un mode particulier de progression, tels que les Amphisbénidés et les Typhlopidés.

L'examen de la musculature encore inédite de *Feylinia currori* permet de mettre en relief sa convergence évolutive avec les Serpents dont il atteint presque le niveau d'organisation, tandis que, d'autre part, il se distingue nettement parmi les Squamates fouisseurs en utilisant probablement un mode de locomotion qui s'éloigne peu de la reptation ondulante des Scincidés de surface.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(Laboratoire d'Anatomie comparée,
Muséum national d'Histoire Naturelle, Paris.)

CYTOLOGIE. — *Structure fine du canal de Müller de l'embryon de Poulet : lésions cytoplasmiques du canal mâle en régression.* Note (*) de Mme **Denise Scheib**, présentée par M. Étienne Wolff.

Le microscope électronique révèle, dans le canal de Müller en régression, un certain nombre d'altérations cytoplasmiques (corps denses vacuolaires, figures myéliniques, vacuoles autophagiques). Ces structures ne s'observent que rarement dans un canal sain. Leur présence signe une activité accrue du système digestif cellulaire de cet organe voué à l'autolyse.

Dans le canal de Müller mâle en régression, il est difficile de mettre en évidence, au microscope optique, les altérations cytoplasmiques accompagnant les lésions nucléaires. Cependant, la réaction de la phosphatase acide appliquée à des coupes à la congélation, révèle une augmentation de l'activité de cette enzyme particulaire (1), confirmant ainsi les résultats biochimiques antérieurs obtenus sur homogénats (2).

L'étude de l'ultrastructure du canal mâle en régression était donc susceptible de nous fournir des renseignements complémentaires sur les modifications intracellulaires qui accompagnent la lyse de ces organes. A cet effet, des canaux de Müller mâles de 9 jours ont été fixés au liquide de Palade à 2 %, déshydratés et inclus à l'Épon 812. Des coupes fines transversales, montées sur grilles et colorées à l'acétate d'uranyle ont été observées au microscope électronique Hitachi HU-11.

Le canal de Müller est constitué par un épithélium cylindrique entourant une lumière centrale, le tout placé dans une gaine conjonctive elle-même limitée vers l'extérieur par un épithélium cœlomique aplati.

Épithélium de Müller. — La couronne épithéliale comporte une assise de cellules hautes, étirées et serrées entre elles, séparées du conjonctif périphérique par une fine membrane basale. Les travées intercellulaires sont par endroits interrompues par des trouées; au pôle apical des cellules leur trajet se complique et elles sont soudées entre elles (desmosomes); du côté de la lumière, les limites cellulaires se prolongent par de petites expansions cytoplasmiques.

Les cellules épithéliales ont une polarité très marquée : les noyaux ovoïdes et médians partagent la cellule en une partie basale élargie et

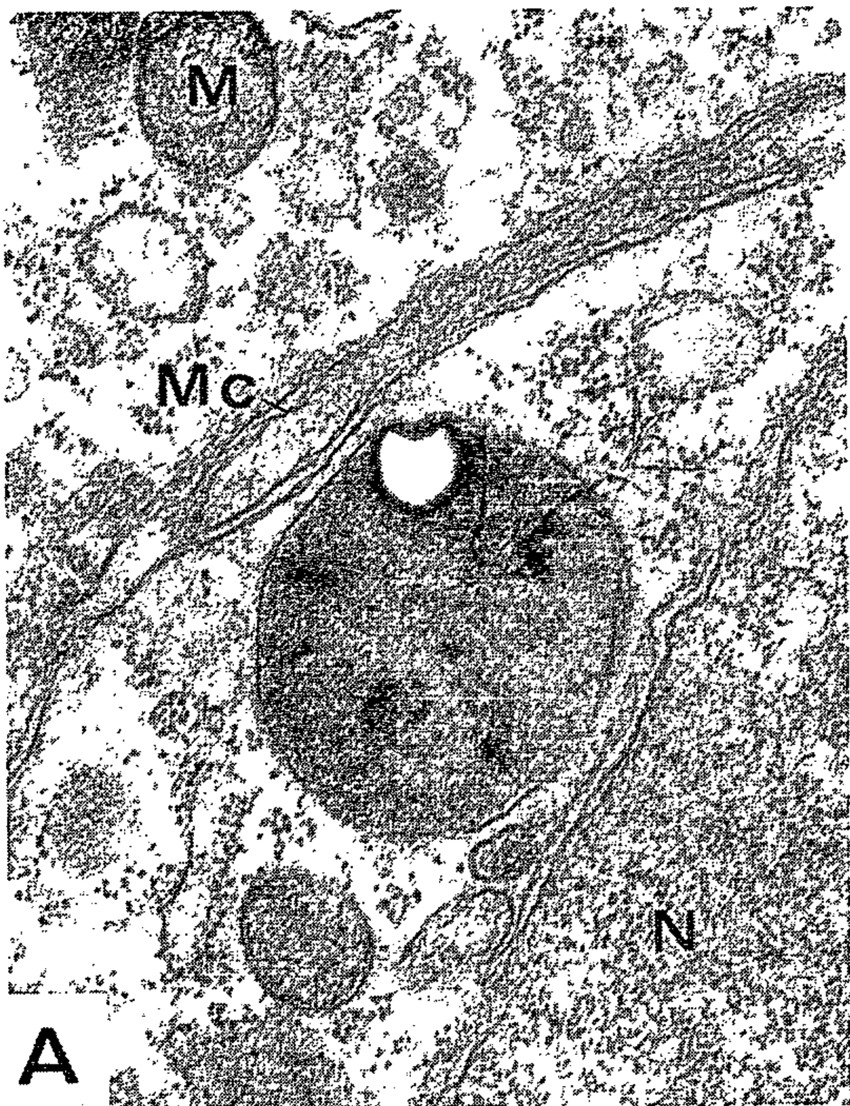
Explication des Figures.

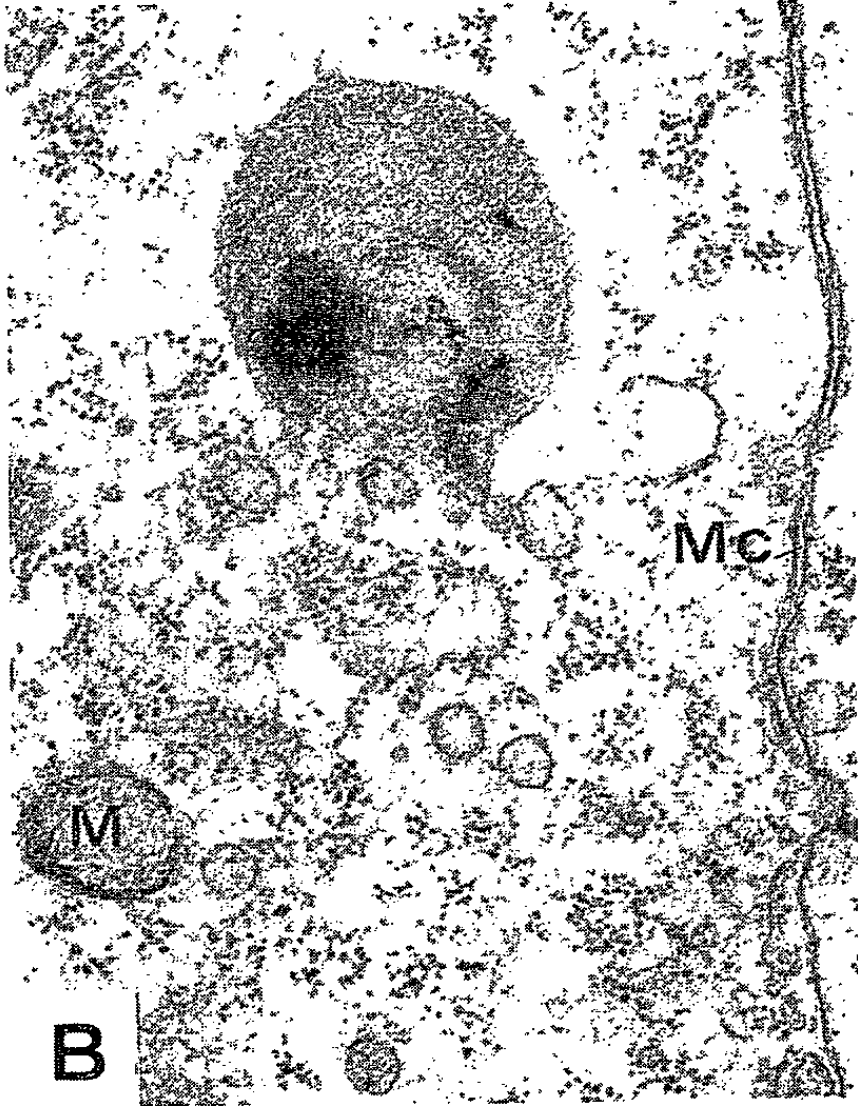
Planches I et II : Épithélium de Müller.

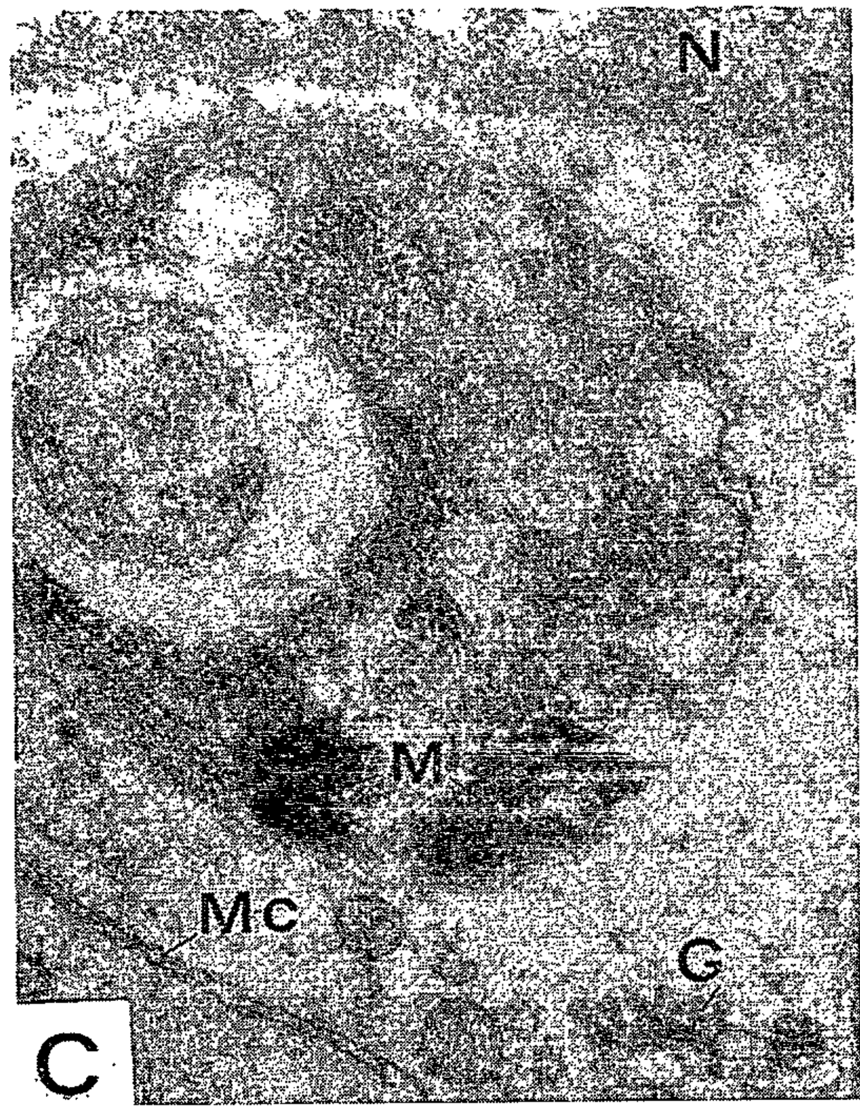
Planche III : Tissu conjonctif.

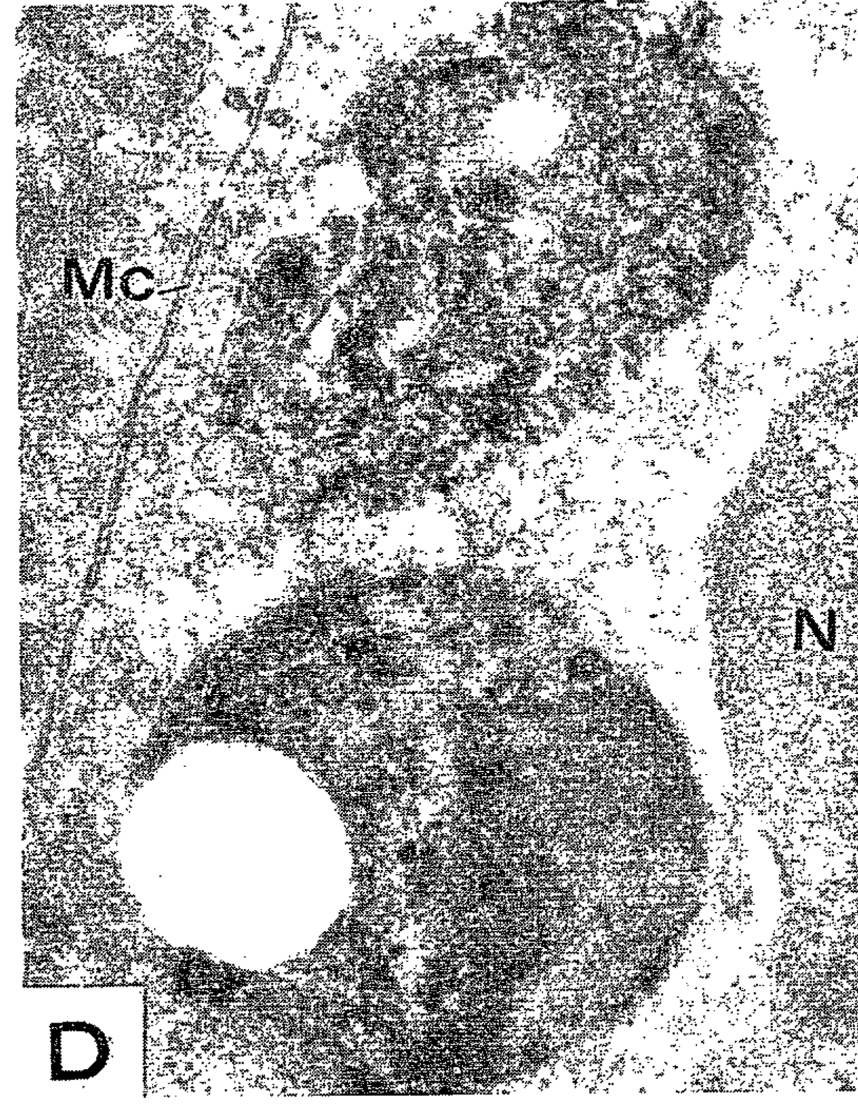
Fig. A, B, C, E et F : G × 40 250; Fig. D : 19 575; Fig G : 18 975; Fig. H : 22 750; Fig. I : 24 500.

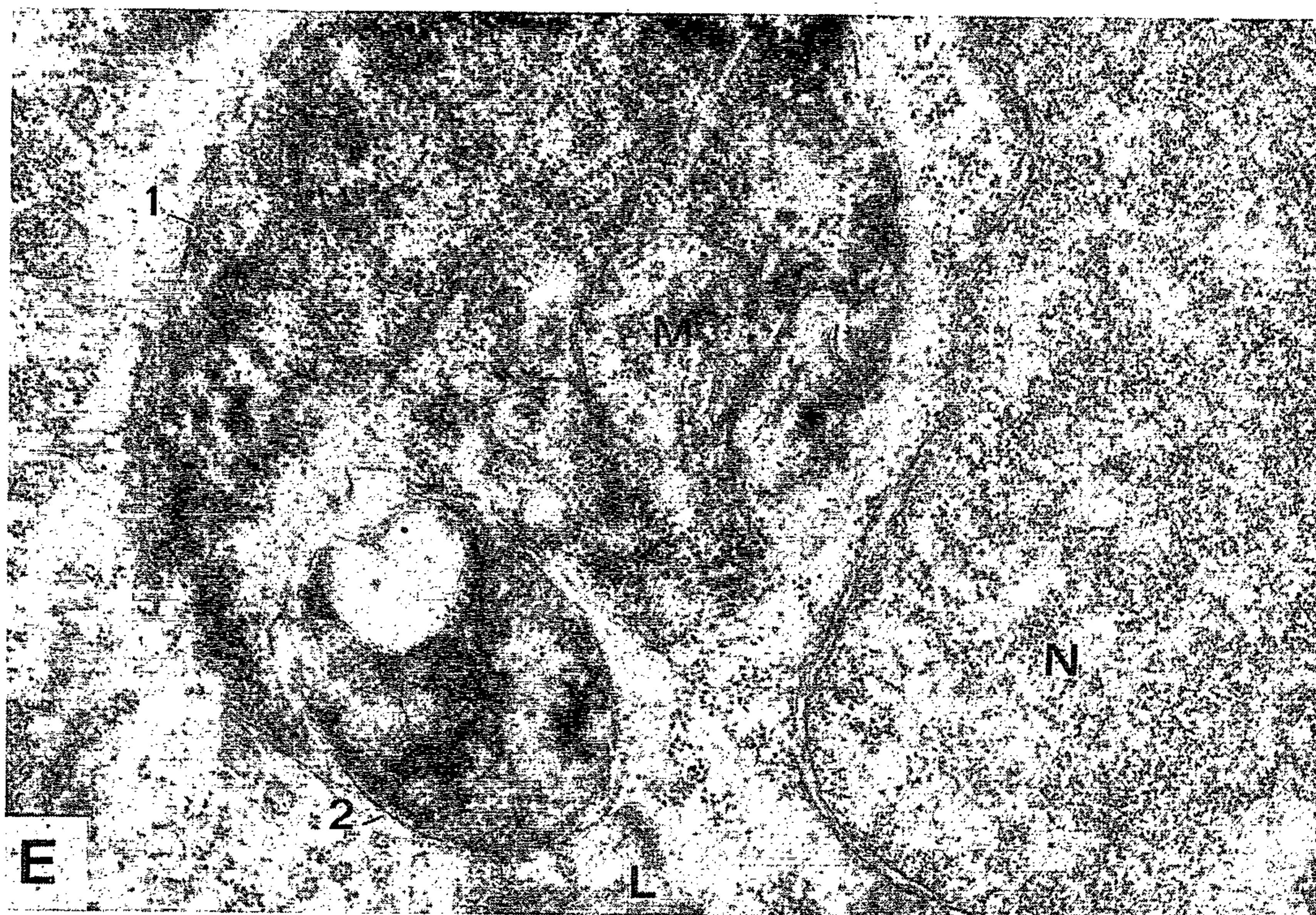
Abréviations utilisées dans les figures : N, noyau; M, mitochondrie; Mc, membrane cellulaire; L, lipide; r, ribosomes; V, vésicule.

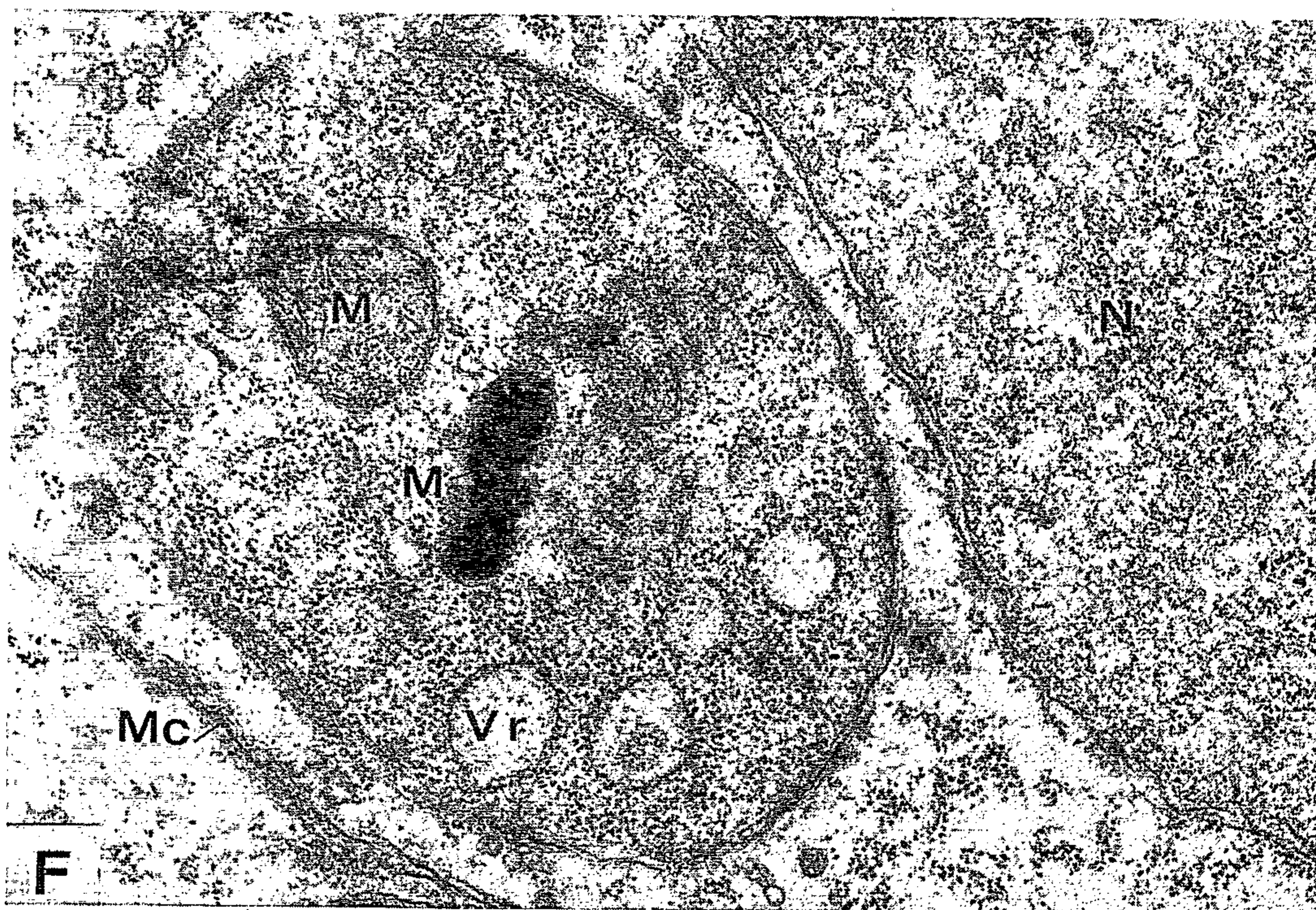

M
Mc
N
A

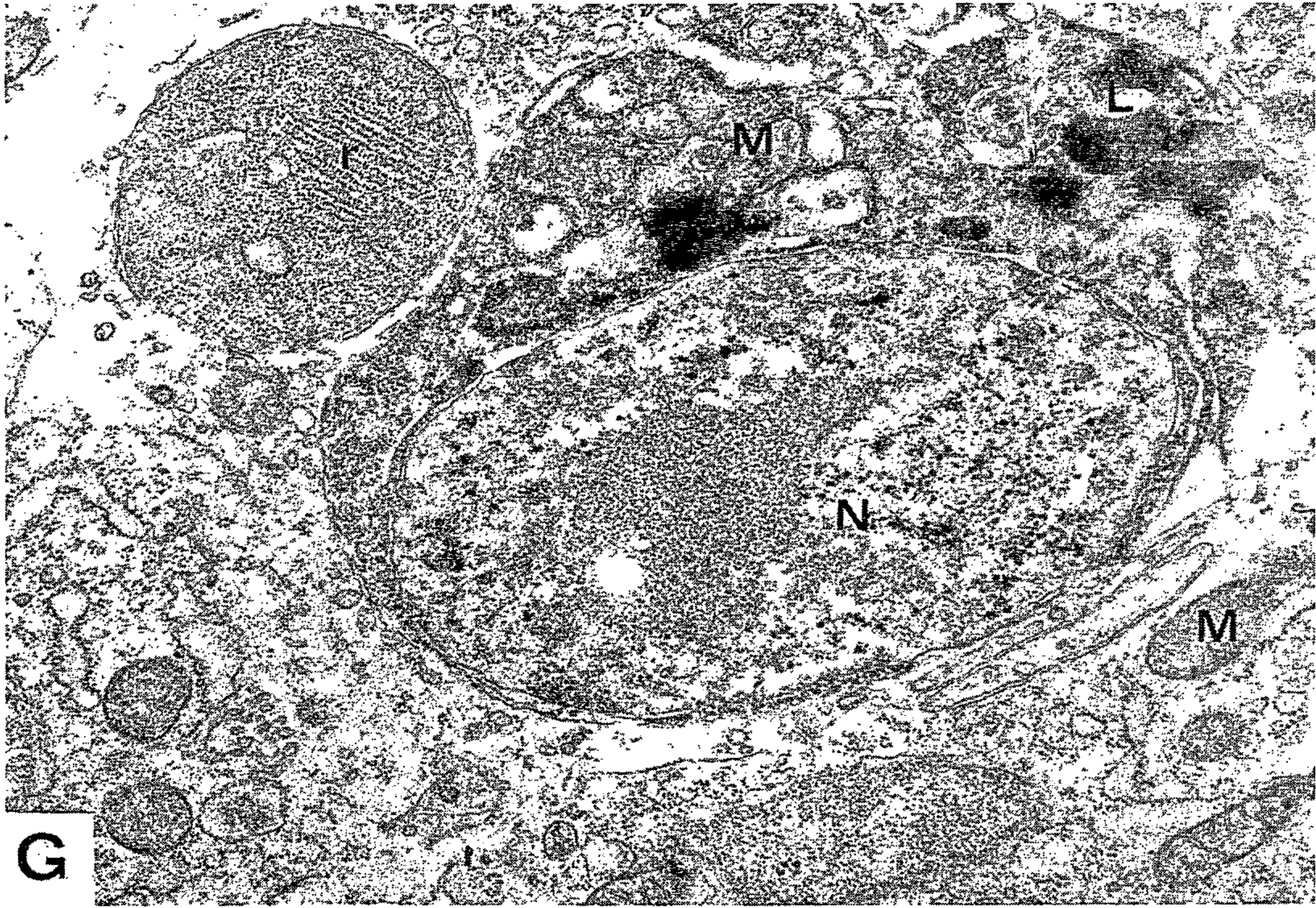

Mc
M
B

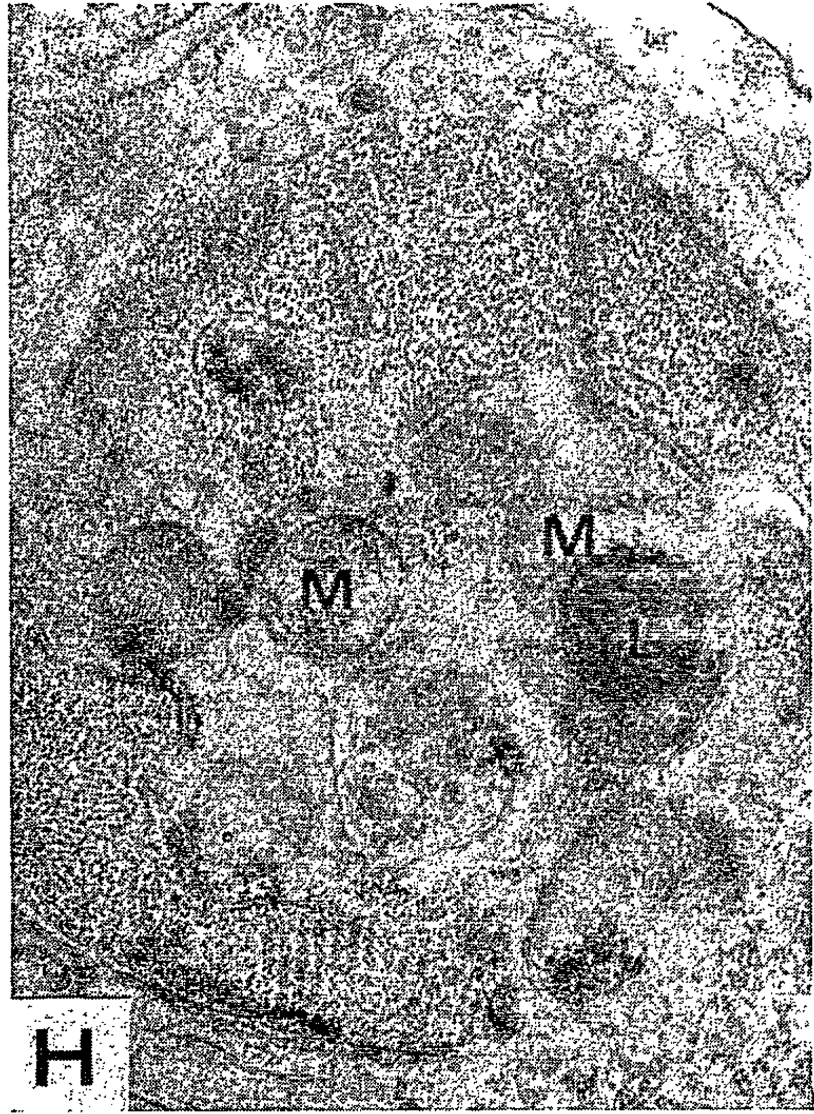

N
M
Mc
G
C


Mc
N
D


1
M
N
2
E
L


M
N
M
Mc
Vr
F


L
M
N
M
G


M
M
L
H


i

une partie apicale rétrécie. Le pôle basal de la cellule compris entre le noyau et la membrane basale est occupé par de petites mitochondries allongées ou rondes, un ergastoplasme peu développé, des ribosomes libres et quelques petites vésicules lisses. Dans la partie apicale, entre le noyau et la lumière, se situe le corps de Golgi comprenant quelques saccules aplatis et de nombreuses vésicules; on y décèle également des vésicules de pinocytose, des sacs ergastoplasmiques dilatés, quelques mitochondries ainsi que des ribosomes libres ou groupés en rosettes, en chaînes ou en spirales. Comme structures normales faisant partie de ces cellules, il faut également citer des corps multivésiculaires et des corps denses ronds ou ovoïdes et en général homogènes qui prédominent dans la région sous-nucléaire (zone de Golgi).

Dans le canal mâle en régression, on voit apparaître de nombreuses lésions cytoplasmiques et la plupart des cellules en sont affectées. Il en résulte une réduction de la masse cytoplasmique, une diminution du nombre des cellules avec aplatissement de la couronne épithéliale, et un rétrécissement du calibre de la lumière obstruée partiellement par des débris cellulaires. Les altérations cellulaires s'observent surtout d'une part dans le cytoplasme bordant la membrane basale, d'autre part dans la zone sous-nucléaire et Golgienne. Les corps denses se vacuolisent et affectent des formes en croissant (*fig.* A) ou en cupule (*fig.* B). Leur matrice très dense et hétérogène les fait trancher nettement parmi les autres constituants cellulaires. Certains (*fig.* C et D) sont difficiles à distinguer des vacuoles autophagiques contenant des inclusions cytoplasmiques. Ces vacuoles peuvent apparaître simultanément en plusieurs points des cellules, et souvent elles repoussent le noyau placé à leur proximité (*fig.* E et F). Il semble aussi qu'il puisse y avoir fusion de plusieurs de ces vacuoles (*fig.* E). La taille, la densité et le contenu des vacuoles autophagiques sont très variables : on y trouve des mitochondries plus ou moins dégénérescentes et denses, des sacs ergastoplasmiques dilatés et limités par des ribosomes, des lipides et des granulations qui prennent une disposition régulière.

Les membranes limitantes apicales et basales de certaines cellules s'estompent. A côté des cellules visiblement touchées par la lyse on peut cependant observer aussi la présence de cellules en apparence saines.

Tissu conjonctif. — Les cellules conjonctives forment une gaine concentrique, dense autour de l'épithélium de Müller et plus lâche du côté de l'épithélium cœlomique. Le noyau occupe une partie importante du volume de ces cellules, laissant peu d'espace au cytoplasme. Dans celui-ci on observe des mitochondries, un corps de Golgi et des vésicules lisses, des ribosomes libres et des membranes rugueuses délimitant des canaux dilatés et allongés. Les cellules conjonctives affectent des formes irrégulières dues à leurs prolongements protoplasmiques; elles ne sont pas polarisées. On trouve égale-

ment des microfibrilles enchevêtrées, les fibrilles organisées en fibres conjonctives étant plus rares.

Les corps denses sont moins nombreux que dans les cellules épithéliales, mais on observe plus souvent des figures myéliniques. La dégénérescence cellulaire n'atteint pas d'emblée toutes les cellules. Les altérations les plus marquées se produisent au niveau du conjonctif dense et les cellules qui en sont atteintes sont vouées à des lésions multiples et étendues (*fig.* G). Les vacuoles autophagiques isolent des portions de cytoplasme et compartimentent ainsi la cellule. Elles contiennent des inclusions variées noyées dans une matrice parfois très dense (*fig.* I) dont les grains se disposent en un réseau régulier (*fig.* H) et présentent un aspect para-cristallin. Dans les cellules dégénérescentes on rencontre également des lipides et des corps résiduels.

Le conjonctif lâche semble être le siège de manifestations lytiques plus discrètes : les figures de dégénérescence y sont moins fréquentes mais le réseau des canaux ergastoplasmiques est plus développé et il n'est pas rare de rencontrer dans ses mailles des mitochondries et des ribosomes libres.

Vacuoles autophagiques, corps denses vacuolaires, et figures myéliniques se rencontrent plus rarement dans un canal sain et au contraire se multiplient lors de l'involution du canal mâle. Il est donc permis de supposer que ces structures sont liées à la dégénérescence cellulaire et à la régression. Avec les corps multivésiculaires et les corps résiduels, elles constituent le système digestif intracellulaire lysosomial tel qu'il a été défini biochimiquement par De Duve [3] et morphologiquement par Novikoff [4]. Il semble bien que la localisation des corps denses et des vacuoles autophagiques (microscope électronique) se superpose à celle des grains de phosphatase acide (coupes à la congélation); ce point est en cours de vérification.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) D. Scheib, *Symp. Lysosomes*, Ciba, Londres, 1963, Churchill éd., p. 264-277.

(2) D. Scheib, *Annales d'Histochimie*, 9, 1964, p. 99-104.

(3) C. De Duve, *Symp. Lysosomes*, Ciba, Londres, 1963, Churchill éd., p. 1-31 et *Fed. Proceed.*, 23, 1964, p. 1045-1049.

(4) A. B. Novikoff, *Symp. Lysosomes*, Ciba, Londres, 1963, Churchill éd., p. 36-74 et *J. Microscopie*, 3, 1964, p. 187-206.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du C. N. R. S. et du Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, Paris, 5e.*)

CYTOLOGIE. — *Sur quelques aspects du métabolisme des « cellules-satellites » du testicule des Homoptères Auchénorhynches, et en particulier de* Cicada, orni *L.* Note (*) de MM. **Philippe Chevaillier** et **Pierre L. Maillet** [1] transmise par M. Raymond A. Poisson.

Les « cellules-satellites », cellules somatiques à noyaux endomitotiques, annexées aux cellules sexuelles mâles du testicule des Insectes, sont le siège d'un métabolisme intense pendant le déroulement de la spermiogenèse. Nous les avons étudiées spécialement chez les Homoptères Auchénorhynches. Ces cellules président, en effet, à la formation du spermatodesme des Homoptères. Leur évolution, les phénomènes nucléaires, les échanges nucléocytoplasmiques, la structure cytochimique de leur cytoplasme et leurs caractères ultrastructuraux sont décrits. Il est mis en évidence, en particulier, le rôle du RNA au cours de cette évolution.

Les « cellules-satellites » telles que les ont décrites L. Robertson et Gibbs [2] en 1937 dans le testicule de *Philænus spumarius* L., sont des cellules somatiques annexées aux cellules groupées en cystes. Ces cellules présentent, chez certains Homoptères Auchénorhynches, des caractères particuliers. Ces cellules participent à la formation du spermatodesme des CERCOPIDÆ [Maillet, 1959; Chevaillier, 1963, [3], [4]]. Les spermatodesmes sont des formations très allongées constituées des spermatozoïdes d'une même série isogénique, groupés en un faisceau sur un axe commun. Ces spermatodesmes ont été décrits par Robertson et Gibbs en 1937 chez *Philænus spumarius* L., puis découverts chez un bon nombre d'Homoptères Auchénorhynches par Maillet [[3], [5]] en 1959 et même chez certains Sternorhynches comme en témoigne le travail de Uzi-Nur [6] sur les Coccides.

Le spermatodesme se forme dans les lobes testiculaires de l'Insecte, puis migre dans les voies génitales mâles où il poursuit son évolution. Nous avons montré, dans des publications précédentes [4], que les cellules-satellites sont responsables de la première phase de sa genèse qui est intra-testiculaire. L'étude cytochimique de ces cellules, entreprise tout d'abord chez des CERCOPIDÆ, a été poursuivie chez d'autres Homoptères, notamment chez *Cicada orni* L., qui est un matériel très favorable par la grande taille des éléments considérés, *Lyristes plebejus* Scop. et *Cicadella viridis* L.

Les cellules-satellites, qui possèdent au cours des premiers stades de la spermatogenèse un cytoplasme très réduit et un noyau de volume relativement modeste, acquièrent durant la spermiogenèse un cytoplasme très développé et un noyau dont la taille s'est considérablement accrue. Ces phénomènes sont particulièrement nets dans les cellules situées dans la partie inférieure du lobe testiculaire, là où va être élaboré le spermatodesme. A ce niveau, les cellules-satellites forment une sorte de coupole à l'intérieur de laquelle les spermatozoïdes se groupent et se fixent au cytoplasme par leurs extrémités antérieures.

Au moment de l'élaboration du spermatodesme, chaque cellule-satellite présente une polarité très nette dans la distribution de ses constituants cytochimiques : acides nucléiques et protéines. Les acides nucléiques ont été détectés par la méthode de Feulgen en ce qui concerne le DNA et par la méthode de Brachet, avec contrôle de la pyroninophilie par la ribonucléase, pour ce qui est du RNA; les protéines ont été recherchées par la technique de Yasuma et Itchikawa.

Le cytoplasme basal de chaque cellule, peu important, renferme du RNA en petites quantités. A ce cytoplasme basal fait suite un noyau très volumineux renfermant de très nombreux amas de chromatine, les uns disséminés dans le nucléoplasme, les autres disposés le long de la membrane nucléaire. A la chromatine est associée une certaine quantité du RNA comme en témoignent les résultats obtenus par la technique de Brachet : les blocs de chromatine se colorent alors en violet par superposition à leur niveau de la couleur verte due à la présence du DNA et de la couleur rouge due à la présence de matériel pyroninophile. Les noyaux des spermatozoïdes dépourvus du RNA sont colorés en vert franc et servent de témoin pour le DNA. De plus, une extraction par la ribonucléase cristallisée fait disparaître la double coloration des amas chromatiniens seulement révélés par le vert de méthyle. La présence d'une importante quantité de RNA associé au DNA des chromosomes est, selon C. Vendrely et R. Vendrely (1959) ([7]), le signe d'une intense activité métabolique et s'observe dans les noyaux à haut pouvoir synthétisant (par exemple, dans le foie, le pancréas, les glandes salivaires).

Le noyau renferme également un volumineux nucléole bien identifiable par sa forte affinité pour la pyronine, affinité totalement abolie par action préalable de la ribonucléase. Ce nucléole est le siège de profondes modifications dans sa taille, sa forme et sa position dans le nucléoplasme. Dans un premier stade, le nucléole volumineux, forme une masse qui apparaît homogène au microscope optique, très dense et de forme allongée. Ce nucléole compact se divise en amas encore assez volumineux, de tailles irrégulières, mais restant coalescents; ces amas se résolvent à leur tour en sphérules d'abord voisines les unes des autres et qui, peu à peu, voient leur taille diminuer et parallèlement leur nombre augmenter. Elles se

EXPLICATION DES FIGURES.

Planche I. — Microscopie photonique.

Fig. 1. — Coupe d'un lobe testiculaire de *Cicada orni*. Coloration au PAS-bleu de toluidine tamponné. Noter les invaginations de la membrane nucléaire, la zone Z_1 mise en évidence par la fixation du bleu de toluidine par le RNA, la zone Z_2, plus claire; en *a*, implantation des extrémités des spermatozoïdes (*sp.*). N, noyau des cellules-satellites.

Fig. 2. — Même matériel; coloration au mélange vert de méthyle-pyronine tamponné. Noter la nette polarisation des cellules-satellites. Zones Z_1 et Z_2 encore bien distinctes.

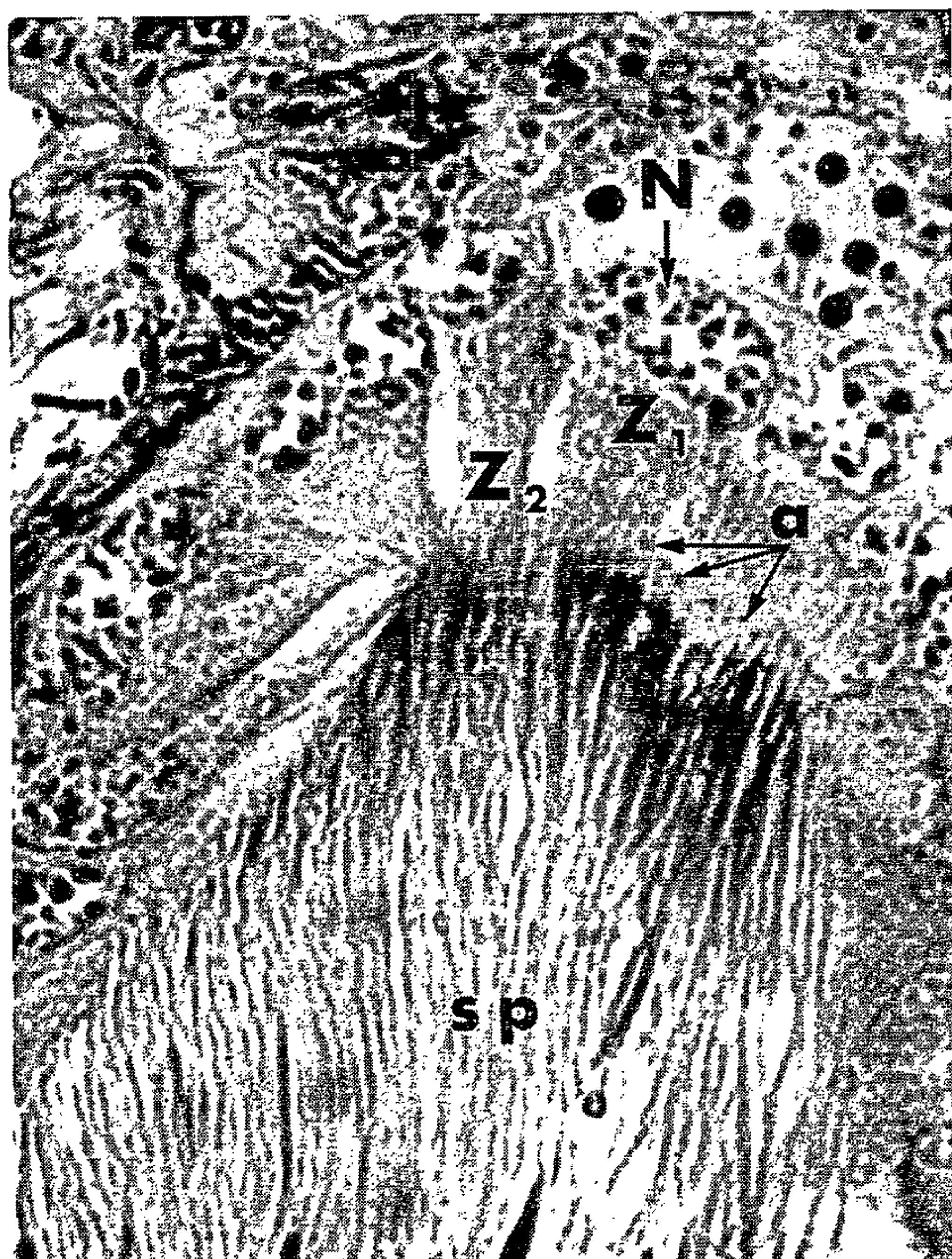


Fig. 1.

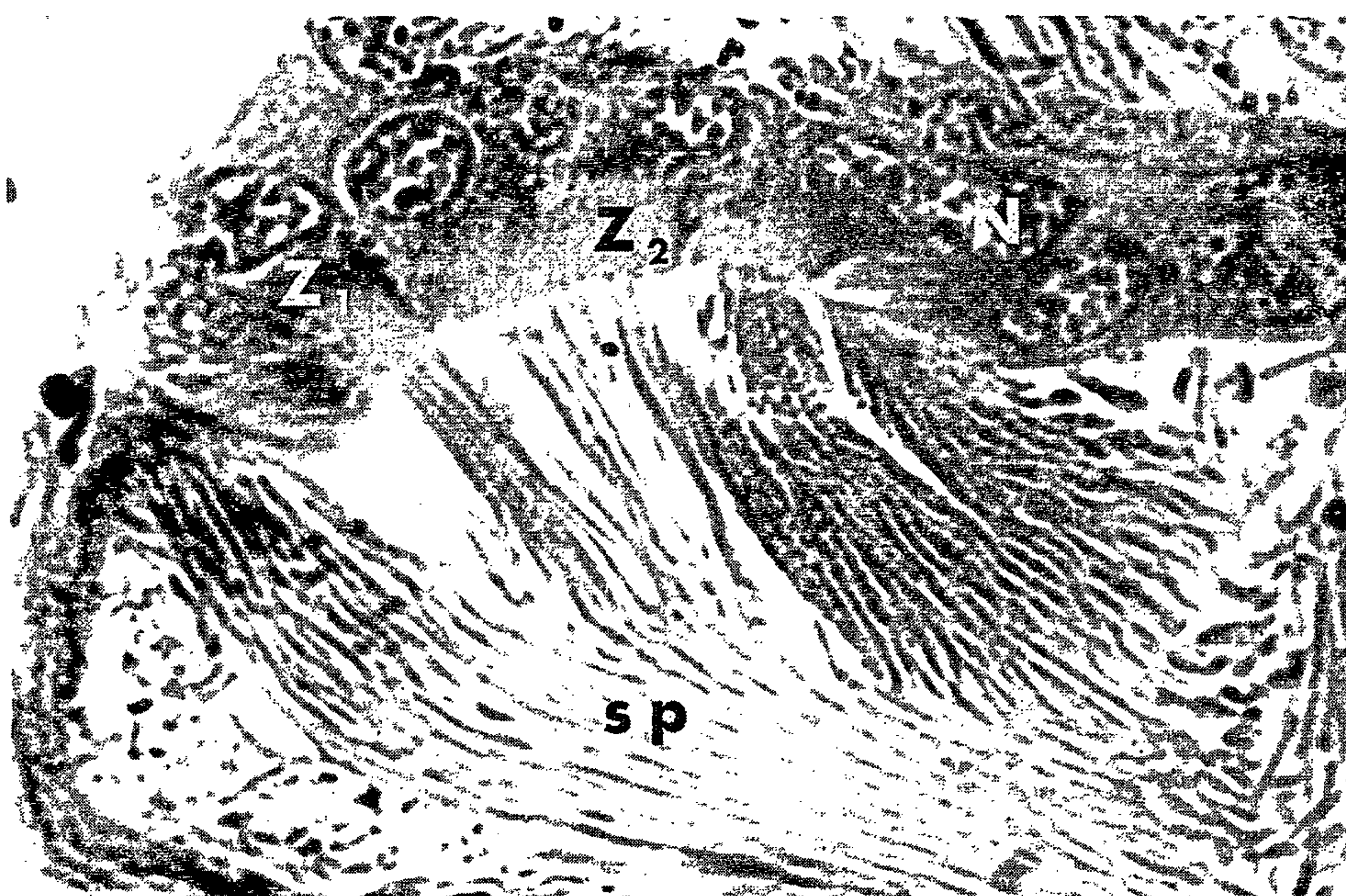


Fig. 2.

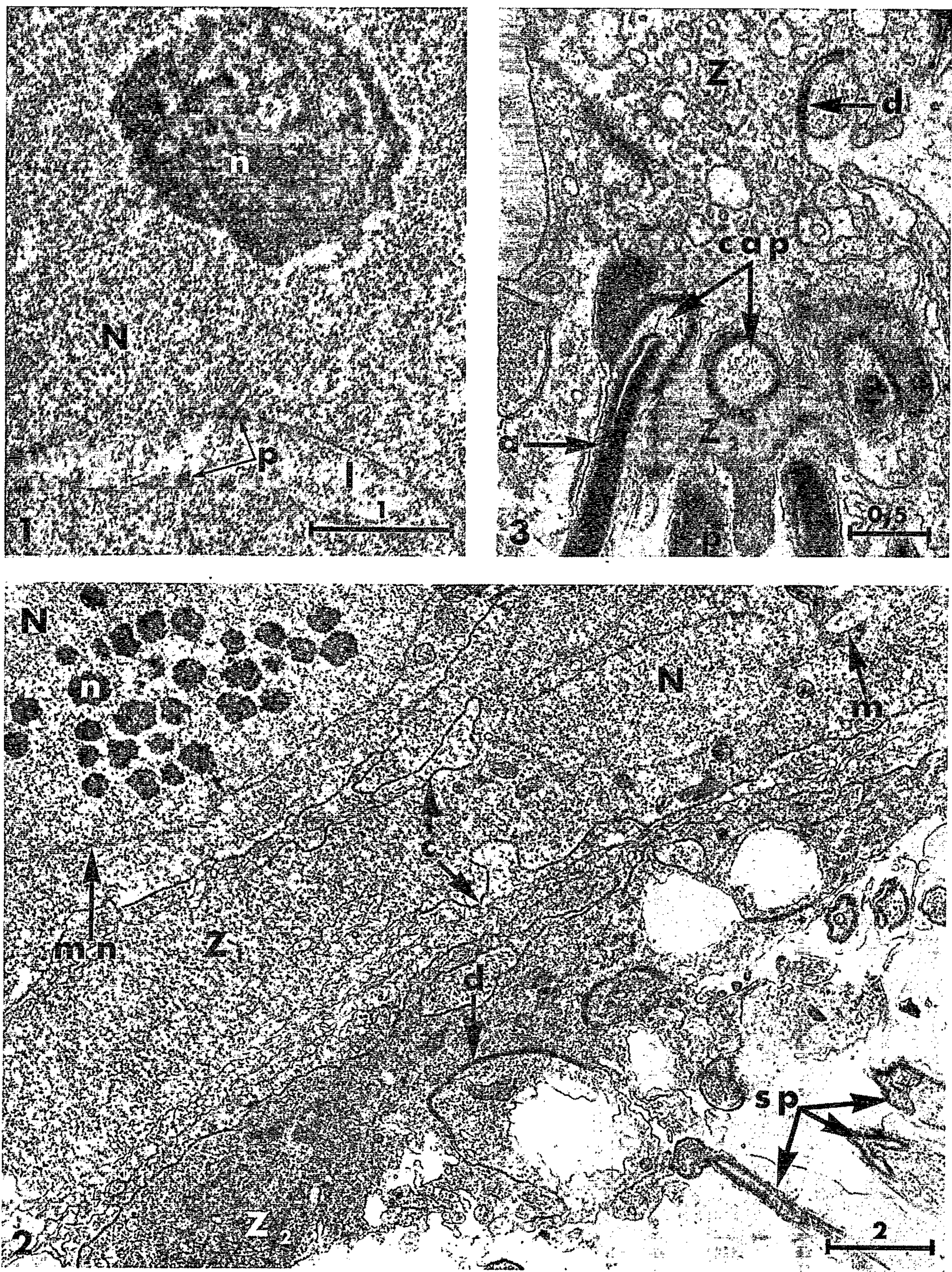

n
N
p
l
1
1
Z
d
cap
a
Z
p
0,5
3
N
n
N
m
c
mn
Z
d
sp
Z
2
2

Planche II. — Microscopie électronique.

Fig. 1. — Portion de noyau dans une cellule-satellite de *Lyristes plebejus*. Fix. Osmium 2 %, tampon Millonig. Coloration A. P. T. (G × 28 750). Nucléole (*n*) commençant à se pulvériser. *p*, pores nucléaires nombreux dans les invaginations (*I*) de la membrane nucléaire.

Fig. 2. Coupe de lobe testiculaire de *Cicadella viridis* passant par une cellule-satellite depuis le noyau (*N*) jusqu'aux spermatozoïdes (*sp*) d'un cyste. Fix. Osmium 2 %, tampon cacodylate. Coloration A. P. T. (G × 9 250). Nucléole (*n*) déjà pulvérisé; *m*, mitochondries; *m. n.*, membrane nucléaire; *c*, cyto-membranes; *d*, desmosome; *sp*, spermatozoïdes. Z_1 : zone riche en RNA; Z_2 zone riche en protéines.

Fig. 3. — Coupe à travers un lobe testiculaire de *Lyristes plebejus*. Fix. Osmium 2 %, tampon Millonig. Coloration : acétate d'uranyle. (G × 24 500). Début d'édification du spermatodesme. Spermatozoïdes (*sp.*) englués par leur capsule ante-acrosomienne (*cap.*) dans la zone protéique Z_2 formant le spermatodesme. *d*, desmosome; *a*, acrosome.

dispersent ensuite dans le suc nucléaire. Nous avons compté jusqu'à 65 de ces portions nucléolaires sur une même coupe de microscopie électronique.

Alors que la membrane nucléaire dessine, du côté basal de la cellule, une ligne continue et convexe, le côté apical de cette même membrane est plus ou moins concave et des observations répétées nous ont montré qu'elle présente de nombreuses invaginations dans le nucléoplasme, invaginations souvent profondes jusqu'à représenter le quart et même la moitié de la plus petite dimension du noyau. Dans de nombreux cas, nous avons détecté, au niveau de cette membrane, du RNA se présentant sous forme d'une ligne fortement pyroninophile soulignant les invaginations de la membrane nucléaire; cette mince bande riche en RNA paraît continue, non séparable en particules élémentaires. Nous retrouvons également, à ce niveau, les sphérules de RNA représentant le stade ultime de la fragmentation du nucléole tel que nous avons pu le définir au microscope photonique. Ces sphérules ont migré dans le nucléoplasme vers le côté apical de la membrane nucléaire et c'est là, le long des invaginations de cette membrane, qu'elles viennent se plaquer, bien discernables des amas de chromatine par le vert de méthyle-pyronine.

La portion de cytoplasme apical, située immédiatement au-dessus du noyau, est très riche en granules de RNA, mais relativement pauvre en protéines. Par contre, dans la zone distale de ce cytoplasme supra-nucléaire, sans RNA histochimiquement décelable, se trouvent localisées les protéines qui formeront le spermatodesme.

Les observations que nous avons faites au microscope électronique (*pl.* II, *fig.* 1, 2 et 3) viennent confirmer les données cytochimiques : la polarité de la cellule-satellite, l'évolution nucléolaire et la formation du spermatodesme, par engluage des pointes de spermatozoïdes, sont particulièrement nettes.

En conclusion, la grande taille des cellules-satellites du testicule des Homoptères Auchénorhynches étudiés, leur intense activité métabolique, leur structure en zones superposées bien définies, en font un matériel particulièrement favorable pour l'étude du métabolisme du RNA. En effet, à partir du nucléole se détachent des particules de RNA qu'on retrouve dans le cytoplasme juxta-nucléaire; à partir de cette charge de RNA se formeraient les protéines nécessaires à l'édification du spermatodesme.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) Avec la collaboration de M[lle] G. Boguais, Biologiste adjointe et de M. B. Morille, aide technique.

(2) *J. Trop. Med. Hyg.*, 40, n° 21, 1937, p. 257-262.

(3) *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1945.

(4) *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 97, n° 4, 1963, p. 553-571.

(5) *Voir* (3). Nous profitons de cette Note pour rectifier ce précédent travail. La Microscopie électronique vient de nous révéler que *Cicadella viridis* L. (donc probablement JASSIDÆ et TYPHLOCYBIDÆ) possèdent aussi un spermatodesme très fin et très court de 1,5 μ de diamètre.

(6) *J. Morphol.*, 111, n° 2, 1962, p. 173-184.

(7) *Handbuch der Histochemie*, 3, n° 2, 1959.

(*Laboratoire de Biologie générale de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

PHYSIOLOGIE. — *Étude en libre-cours des rythmes circadiens du pouls, de l'alternance veille-sommeil et de l'estimation du temps pendant les deux mois de séjour souterrain d'un homme adulte jeune.* Note (*) de MM. **Franz Halberg, Michel Siffre, Max Engeli, Dewayne Hillman** et **Alain Reinberg**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Cette étude révèle que la période τ des rythmes analysés est de l'ordre de 24,5 à 24,6 h; elle diffère de manière statistiquement significative des 24 h du temps local.

L'ensemble des résultats suggère que ces trois rythmes dépendent de facteurs qui appartiennent en propre à l'organisme et non à son milieu. Pendant deux mois, une synchronisation circadienne interne des fonctions physiologiques étudiées s'est maintenue, alors qu'il existait une désynchronisation circadienne externe.

Le système circadien d'un organisme est défini par les rythmes de plusieurs de ses fonctions physiologiques dont la période moyenne τ a une durée qui se situe entre 20 et 28 h [(1), (5), (6), (10)]. Divers facteurs de l'ambiance dont la variation est rythmée (alternance régulière de la lumière et de l'obscurité; relations sociales rapportées à l'échelle du temps local, etc.) peuvent être considérées comme des « synchroniseurs » (4). Leur influence est telle que τ (ou la fréquence : $1/\tau$) du système circadien tend à s'identifier à celle du synchroniseur. Le système circadien est dit « synchronisé » lorsque sa période peut être considérée comme égale à celle du synchroniseur. Si le synchroniseur a une période de 24 h, les rythmes circadiens synchronisés auront aussi une période moyenne de 24 h.

Lorsqu'on donne libre-cours (free-run) aux rythmes circadiens d'un sujet en le soustrayant de l'influence des synchroniseurs, on observe alors, en premier lieu, qu'un rythme circadien peut persister pour de nombreuses fonctions. Si tel est le cas, on observe, en second lieu, que des modifications surviennent; elles concernent notamment la période du rythme circadien.

En effet, pour de nombreux organismes, le τ d'un rythme circadien étudié en libre-cours peut être significativement différent de 24 h, de quelques minutes ou heures. Dans de telles conditions — séjour dans une caverne sans information concernant l'heure, par exemple — le système circadien peut être désynchronisé par rapport au temps local mesuré en cycles de 24 h; il y aura alors « désynchronisation circadienne externe ». Si les périodes des diverses fonctions du système sont égales entre elles, on dit que la synchronisation circadienne interne persiste; si, au contraire, elles diffèrent, on dira qu'il existe une désynchronisation circadienne interne. Le système circadien d'un homme adulte sain peut maintenir un haut degré de synchronisation circadienne interne, même en libre-

cours, c'est-à-dire pendant une désynchronisation circadienne externe. C'est ce que révèle l'analyse d'observations concernant le comportement d'un système circadien humain étudié en libre-cours, pendant deux mois, sans « synchroniseur » connu [(11), (12)].

L'un de nous, homme adulte jeune et en bonne santé, a séjourné pendant deux mois dans une caverne naturelle située à 130 m au-dessous de la surface du sol. Il était privé de montre; il pouvait communiquer par téléphone à la surface, mais ne recevait par ce moyen aucune indication concernant l'heure locale. L'éclairage électrique (environ 13,5 lm) était allumé au réveil et éteint au coucher. Il existait donc un choix spontané des périodes d'éclairement et d'obscurité qui, de ce fait, étaient indépendantes de l'heure locale.

La période du rythme veille-sommeil a été appréciée à partir de l'ensemble des informations téléphoniques communiquées par le sujet et reçues en surface : les équipes de garde notaient les heures de coucher et d'éveil.

D'autres renseignements, en nombre relativement limités, concernent : 1° *le nombre des pulsations radiales* comptées par le sujet au téléphone et rapportées à 1 mn en surface; 2° *l'estimation d'un intervalle de temps de courte durée* évaluée en surface, en chronométrant le nombre de secondes qu'il fallait au sujet pour compter de 1 à 120 au téléphone, dans le but d'estimer une durée de 2 mn.

La moyenne des temps qui s'écoulait entre deux éveils ou deux couchers successifs était de 24,5 ou 24,6 h (valeurs arrondies). Cette étude en libre-cours révèle donc la désynchronisation externe du rythme circadien veille-sommeil par rapport aux 24 h du temps local (tableau I).

TABLEAU I.

Période du rythme veille-sommeil évaluée par la moyenne des temps écoulés, d'une part entre les heures de couchers (*) successifs et, d'autre part, entre les heures des éveils (*) successifs d'un homme adulte sain pendant son séjour souterrain d'environ 2 mois, alors qu'il était privé de montre et de tout autre renseignement se rapportant au temps.

Informations étudiées (*).	Nombre total des informations traitées.	Période du rythme (h) ± son écart type.
Couchers	57	24,57 ± 0,46
Éveils	57	24,51 ± 0,30

(*) Chacune de ces informations était communiquée par téléphone en surface où l'heure de sa réception était enregistrée.

La méthode d'analyse électronique de Engeli et Halberg (2), appliquée aux données recueillies à intervalles de temps inégaux chez ce sujet en libre-cours, révèle que les rythmes circadiens du pouls et de l'estimation d'un court intervalle de temps ont toutes deux une période voisine de 24,6 h (tableau II) comparable par conséquent à la période du rythme veille-sommeil.

TABLEAU II.

Résultats de l'analyse spectrale de deux des rythmes étudiés (Méthode des moindres carrés).

Rythmes circadiens étudiés.	Nombre total des mesures effectuées pendant 2 mois.	Valeur moyenne ± son écart type.	Période prédominante du rythme circadien (h).	Amplitude ± son écart type.
Nombre de pulsations radiales par minute	99	70 ± 7	24,62	6,6 ± 1,45
Estimation d'un court intervalle de temps (durée en secondes d'un comptage verbal de 1 à 120).........	168	185 ± 35	24,58	15,5 ± 3,57

La durée des périodes de ces trois rythmes circadiens étudiées en libre-cours diffère statistiquement de 24 h de manière significative. De plus, il existe une synchronisation de phase entre la variation cyclique du pouls et celle de l'estimation d'un intervalle de temps de courte durée.

Le système circadien du sujet étudié révèle clairement un déphasage progressif par rapport à la période d'exactement 24 h du temps local. Des résultats comparables ont été trouvés antérieurement à propos des rythmes circadiens humains de la température rectale [(3), (5)] du nombre des éosinophiles du sang circulant (résultats non publiés obtenus par l'un d'entre nous) et du cycle veille-sommeil [(1), (7), (8)]. La possibilité de désynchronisation circadienne externe de l'Homme est donc un fait bien établi. Durant cette désynchronisation biologique, par rapport au temps local, il apparaît cependant que les périodes des rythmes circadiens du pouls, de l'estimation de 2 mn se maintiennent (synchronisation interne des deux fonctions) ainsi que le révèle l'analyse des spectres de fréquence de ces rythmes par la méthode des moindres carrés qui permet d'apprécier ces fréquences et leur relation de phase, de manière objective.

Il est prématuré de tenter d'extrapoler à d'autres sujets, à d'autres fonctions physiologiques, à d'autres rythmes que les rythmes circadiens ou à d'autres conditions expérimentales les résultats présentés ici; en effet, des variations individuelles peuvent exister ainsi qu'il apparaît en comparant nos résultats à ceux d'une étude similaire de plus longue durée, mais fragmentaire, réalisée par Mills (9). Cependant, la synchronisation interne des fonctions étudiées ici est remarquable, puisqu'elle existe en dehors de l'action synchronisatrice de certains facteurs externes, au moins pour deux fonctions caractéristiques des rythmes circadiens de l'Homme. Ces résultats suggèrent que les rythmes circadiens étudiés doivent être liés les uns aux autres par des facteurs qui appartiennent en propre à l'organisme et non, seulement, à son milieu (6).

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) J. Aschoff et R. Wever, *Naturwiss.*, 49, 1962, p. 337-342.

(2) M. Engeli et F. Halberg, *Fed. Proc.*, 23, 1964, p. 897.

(3) W. Fleeson, B. C. Glueck Jr et F. Halberg, *The Physiologist*, 1, 1957, p. 28.

(4) F. Halberg, E. Halberg, C. P. Barnum et J. J. Bittner, *Physiologic 24-hour periodicity in human beings and mice, the lighting regiment and daily routine.* Pages 803-878 in *Photoperiodism and related Phenomens in Plants and Animals*, R. B. Withrow, Ed. Publ. n° 55 of the A. A. A. S., Washington, D. C., 1959.

(5) F. Halberg, *Temporal coordination of physiologic function.* In *Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology*, New York, Long Island Biolog. Assoc., 1960, p. 289-310.

(6) F. Halberg, R. Loewenson, R. Winter, J. Bearman et G. H. Adkins, *Minn. Acad. Sc.*, 28, 1960, p. 53-75.

(7) N. Kleitman, *Sleep and wakefulness*, Rev. and Enl. Ed. Chicago, Univ. Chicago Press, 1 vol., 552 pages, 1963.

(8) N. Kleitman et T. G. Engelmann, *J. Appl. Physiol.*, 6, 1953, p. 269-282.

(9) J. N. Mills, *J. Physiol.*, London, 171, 1964, p. 12 F.

(10) C. S. Pittendrigh, *Circadian rhythyms and the circadian organization of living systems*, New York, Long Island Biolog. Assoc., 1960, p. 159-182.

(11) M. Siffre, *Hors du temps*, René Julliard, Paris, 1 vol. 310 pages, 1963.

(12) M. Siffre, *Some effects of prolonged isolation underground. Proceedings of a meeting held at Imperial College of Science and Technology*, London, May 1963, 7 pages.

(*Department of Pathology, University of Minnesota, Minneapolis, U. S. A.,*
Laboratoire de Physiologie chimique, Faculté des Sciences, Paris
et *Institut Français de Spéléologie, Nice, France.*)

PHYSIOLOGIE. — *Traitement sérothérapique des brûlures expérimentales du Rat.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur**, Mlle **Liliane Catinot** et Mme **Annick de Vomécourt**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La sérothérapie permet d'accélérer de 32 % la cicatrisation des brûlures expérimentales du Rat.

Comme les radiolésions [1], une brûlure stimule, dans l'ensemble de la peau, la formation de facteurs de restauration. A partir de ce moment, une seconde brûlure, répétée sur le même animal, peut bénéficier de ces facteurs et présente une cicatrisation plus rapide (thermovaccination). Le sérum de cet animal vacciné permet en même temps le traitement d'une brûlure imposée à un animal neuf.

1. Les brûlures sont obtenues par l'application, sur la peau rasée du rat endormi, d'un disque de cuivre, d'un diamètre de 2,5 cm maintenu à 100° [2]. Avec ce dispositif, les lésions se succèdent avec régularité et sans présenter d'écarts dans un lot d'une vingtaine d'animaux. La profondeur des tissus nécrosés — c'est-à-dire le « degré » de la thermolésion — dépend seulement de la durée pendant laquelle la source chaude a été appliquée.

Quand cette durée atteint 45 s, on observe, le lendemain, une croûte brunâtre, dure, couvrant tout le champ et persistant pendant 12 jours. Vers le 15e jour, cette croûte se décolle sur tout son pourtour et disparaît après 12 à 15 jours. La guérison totale apparaît ainsi après 29 à 33 jours (31 jours sur une moyenne de 32 animaux témoins).

Ces animaux présentent très précocement des variations importantes dans la concentration sanguine du désoxyribose, dosé par la méthode de Dische (coloration bleue en présence de la diphénylamine). Ce dosage traduit la présence des constituants du DNA. Dans les premières heures consécutives à la brûlure, leur augmentation dans le sang traduit la lyse des nucléoprotéines thermolésées. Peu après, tout l'ensemble de la peau restée normale présente une augmentation (environ 40 %) de la concentration du DNA. Cette augmentation signifie que la synthèse a été alertée par l'afflux des produits de lyse. Ces constituants du DNA pénètrent dans la circulation comme le montre l'augmentation sanguine de la concentration du DNA. Cette augmentation persiste pendant la durée de la cicatrisation. Dès que celle-ci est terminée, les concentrations du désoxyribose reprennent leurs valeurs normales dans le sang et dans la peau.

2. La brûlure initiale a ainsi entraîné une augmentation sanguine des constituants du DNA. Or, ces constituants vont se comporter comme

facteurs de restauration. En effet si le même animal subit une seconde brûlure, on constate que la vitesse de restauration est alors augmentée. Le phénomène dépend du « degré » — c'est-à-dire de la durée — de la brûlure initiale. Le maximum est situé vers 20 s. Le tableau reproduit la durée de la restauration d'une deuxième brûlure de 45 s, imposée à des rats qui ont subi précédemment (3 jours avant) une brûlure d'une durée de 20 s.

Augmentation de la vitesse de réparation d'une deuxième brûlure, imposée à un même animal.

Thermovaccination.

	Durée d'application du disque à 100° (s). 1re brûlure.	2e brûlure 3 jours après.	Durée de la répartition de la 2e brûlure (jours).	Accélération de la répartition conséquemment à la 1re brûlure (%).
Témoins	–	45	31	–
73_A	20	45	18	41
74_A	20	45	18	



Fig. 1.



Fig. 2.

Région dorsale du rat, le 15e jour après l'application, pendant 45 s, d'un disque maintenu à 100°.

A gauche, état de la thermolésion chez un témoin non traité;

A droite, réparation consécutive à la sérothérapie.

La première brûlure a entraîné ainsi un état de « thermovaccination », qui est mis en évidence en imposant une seconde brûlure au même animal. La vitesse de cicatrisation augmente alors de 41 %.

3. Cette vaccination démontre que les facteurs de restauration sont présents à ce moment dans le sang. Ces facteurs interviennent tout aussi bien quand le sérum de ces animaux vaccinés est injecté à des rats neufs qui viennent de subir une brûlure.

Un sérum spécifique est obtenu en pratiquant à des rats une première brûlure à 100° pendant 45 s, en répétant, 24 h plus tard la même opération pendant 10 s sur un endroit différent de la peau et en prélevant leur sérum après un délai de 5 jours.

Pour mettre en évidence les propriétés de ce sérum, 32 rats subissent pendant 45 s une brûlure à 100° et reçoivent, *immédiatement après* (3) l'injection intramusculaire de 2 ml du sérum précédent. On constate, dès le lendemain, que la croûte superficielle est moins épaisse et plus souple que chez les témoins; elle disparaît le 7e jour. La réparation est presque terminée, en moyenne le 21e jour. Par conséquent, cette sérothérapie diminue l'importance de la couche nécrosée, ce qui entraîne, pour la réparation, une accélération égale à 32 %. La photographie permet de comparer, quinze jours après la brûlure, l'état des brûlures chez un témoin et chez un animal traité par le sérum.

4. On peut d'abord remarquer que l'accélération de la cicatrisation est moins marquée par sérothérapie que par vaccination directe (32 % pour la sérothérapie contre 41 % pour la vaccination). Or, dans ce dernier cas, la quantité des facteurs de restauration est évidemment plus importante.

Pour expliquer l'action de ces facteurs, il suffit de rappeler l'évolution locale d'une brûlure. Les couches superficielles de la peau subissent une destruction immédiate. Dans les couches plus profondes, les constituants cellulaires les plus thermosensibles et en particulier les nucléoprotéines subissent des lésions qui entraînent la mort des cellules à plus ou moins grande échéance. Une thermolésion comporte ainsi deux catégories de produits de déchets : *a.* dans une zone superficielle, élimination extérieure des couches cellulaires immédiatement détruites; *b.* dans la zone sous-jacente, libération dans la circulation, des produits de lyse, à mesure que se manifeste la mort « différée » des éléments (4). L'expérience montre que les molécules responsables de cette mort différée peuvent être restaurées par les facteurs de restauration qui sont apparus dans le sérum de l'animal vacciné : il en résulte une diminution de la profondeur de la brûlure, c'est-à-dire de son degré.

Il est à remarquer que cette restauration des thermolésions est comparable à celle des radiolésions, mais avec des différences inhérentes à la nature de chacune de ces lésions.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3609.

(2) Ce disque constitue la base d'un cylindre creux, d'une hauteur de 20 cm, contenant de l'eau maintenue à vive ébullition par une résistance chauffante incorporée dans la paroi.

(3) Il est à noter que le sérum, injecté 6 h après la brûlure, manifeste aussi son efficacité, mais d'une façon moins marquée que dans le cas de l'injection immédiate.

(4) Cette distinction entre mort *immédiate* et mort *différée* s'impose ici dans l'étude des thermolésions comme dans celle des radiolésions où elle avait été observée par A. Lacassagne et F. Holweck (*C. R. Soc. Biol.*, 103, 1930, p. 60).

(*Institut Pasteur, Service de Chimie physique*).

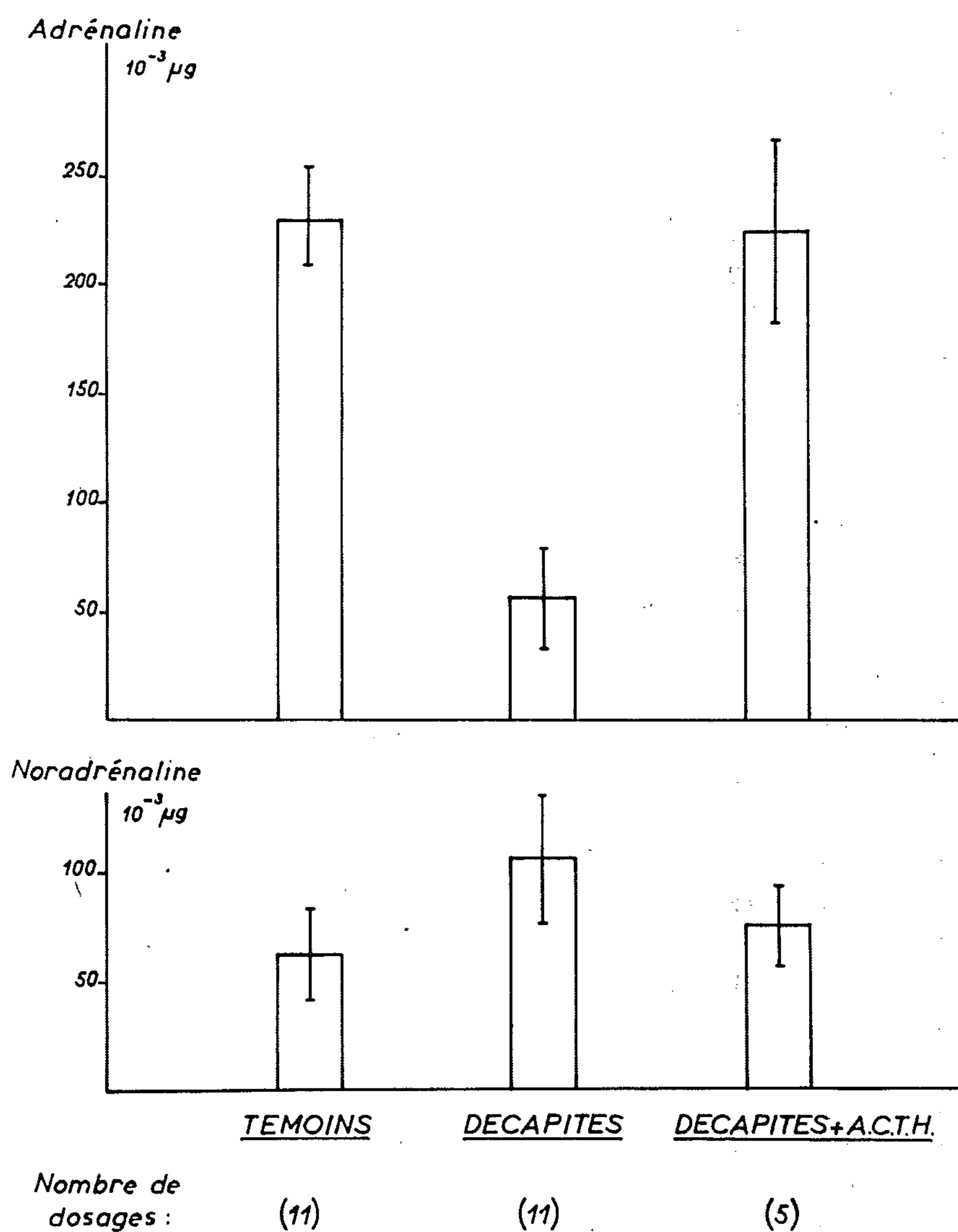
ENDOCRINOLOGIE. — *Influence de la corticosurrénale sur le contenu en adrénaline et noradrénaline de la surrénale, chez le fœtus de Rat.* Note (*) de M. **Jacques Roffi**, présentée par M. Robert Courrier.

Les surrénales des fœtus de Rat décapités après 16 jours et demi de gestation contiennent, à 21 jours et demi, environ quatre fois moins d'adrénaline et deux fois plus de noradrénaline que les surrénales des témoins. Ces modifications ne se produisent pas lorsqu'on administre de la corticostimuline ou de l'hydrocortisone au moment de la décapitation.

Les présentes recherches sont destinées à apporter une contribution à l'étude des relations physiologiques entre le cortex et la médulla des glandes surrénales, en particulier chez le fœtus. Dans une Note précédente ([1]), nous avons signalé que la décapitation du fœtus de Lapin ou de Rat, qui entraîne une atrophie du cortex surrénalien [*cf.* ([2])], provoque en même temps une réduction du contenu hypertenseur des surrénales; au contraire, l'injection de cortisone au fœtus entier produit l'effet inverse. Pour préciser la nature de ces substances hypertensives, nous avons utilisé des techniques permettant de doser séparément l'adrénaline et la noradrénaline. Nous avons repris l'étude des effets de la décapitation du fœtus, en recherchant si l'involution de la corticosurrénale qu'elle détermine permet d'expliquer son action sur les hormones de la médulla. On sait que, chez le Rat adulte, l'injection de cortisone ou d'hydrocortisone augmente la quantité d'adrénaline présente dans ses surrénales [([3]), ([4])].

Matériel et techniques. — Nous avons utilisé des rattes blanches de souche Sherman. La décapitation des fœtus a été réalisée à 16 jours et demi *post-coïtum*, suivant la technique de Jost ([5]). Dans chaque portée, deux fœtus ont été décapités, les fœtus non opérés de la même portée étant considérés comme témoins. Certains fœtus ont reçu, dans le même temps opératoire, une injection intrapéritonéale soit de corticostimuline (2,5 U. I. d'A. C. T. H. Endopancrine, en suspension dans 0,025 ml d'huile neutre), soit de 1 mg d'acétate d'hydrocortisone (Roussel), en suspension cristalline dans 0,025 ml d'eau salée à 9 ‰. Au stade de 21 jours et demi, la mère est assommée; les fœtus sont aussitôt extraits de l'utérus et leurs surrénales sont prélevées. Les deux surrénales de chaque fœtus sont broyées dans 0,25 ml d'acide trichloracétique à 4 %. L'adrénaline et la noradrénaline ont été dosées suivant la technique de Cohen et Goldenberg ([6]), modifiée par von Euler et Lishajko ([7]). De plus, les résultats des dosages fluorométriques de l'adrénaline ont été contrôlés par une méthode biologique décrite par Gaddum et Lembeck ([8]), utilisant comme réactif l'utérus de ratte.

Résultats. — Au stade de 16 jours et demi, au moment où les fœtus ont été opérés, on peut montrer, par la méthode fluorométrique, la présence de noradrénaline dans les surrénales (de l'ordre de 15.10^{-3} μg par paire de glandes), mais on ne trouve pas d'adrénaline (moins de 5.10^{-3} μg). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Chéoux (inédit), dans



Quantités d'adrénaline et de noradrénaline présentes dans les surrénales des fœtus de Rat, au stade de 21 jours et demi.

ce même laboratoire. Les résultats obtenus chez les fœtus de 21 jours et demi, par dosage fluorométrique, sont indiqués dans la figure : on a représenté les moyennes des quantités absolues d'hormones contenues dans une paire de surrénales fœtales, sans tenir compte du poids des glandes. L'intervalle de confiance de ces moyennes a été calculé pour $P = 0,05$.

Les surrénales des fœtus décapités contiennent environ quatre fois moins d'adrénaline et deux fois plus de noradrénaline que les surrénales des témoins ([9]). Ces différences sont hautement significatives. L'administration d'A. C. T. H. aux fœtus décapités, au moment de la décapitation, empêche l'apparition de ces différences. En outre, dans deux cas non représentés ici, nous avons injecté au fœtus 1 mg d'acétate d'hydrocortisone, au moment de la décapitation. Les surrénales de ces deux fœtus renfermaient à 21 jours et demi, une quantité d'adrénaline (197.10^{-3} et 261.10^{-3} μg) comprise entre les valeurs extrêmes obtenues chez les témoins (194.10^{-3} à 264.10^{-3} μg).

Dans 14 cas, nous avons effectué parallèlement, sur l'extrait des mêmes glandes, à la fois le dosage fluorométrique et biologique de l'adrénaline (5 témoins, 6 décapités, 2 décapités + A. C. T. H., 2 décapités + hydrocortisone). Les résultats obtenus par la méthode biologique ont confirmé ceux obtenus par fluorométrie.

Discussion. — Il est donc clair que la décapitation du fœtus de Rat entraîne de profondes modifications du contenu en catécholamines hypertensives de ses surrénales. Les présents résultats confirment en cela nos observations antérieures ([1]).

On peut se demander si, à la suite d'une opération aussi radicale que la décapitation, l'ablation large de l'encéphale est susceptible d'expliquer les troubles observés ici. Il ne semble pas en être ainsi, puisqu'un traitement purement hormonal permet de restaurer, dans les surrénales des fœtus décapités, non seulement les proportions, mais aussi les quantités absolues d'adrénaline et de noradrénaline trouvées chez les témoins. Ainsi, l'administration de corticostimuline suffit à pallier les effets de la décapitation. *A priori*, cette hormone pourrait agir soit directement sur l'élaboration des catécholamines, soit indirectement, en stimulant la corticosurrénale fœtale, dont les hormones agiraient elles-mêmes sur la formation de ces catécholamines. On ne possède actuellement aucune preuve en faveur de la première de ces hypothèses, mais on sait, par contre, que la corticostimuline produite par l'hypophyse fœtale contrôle la fonction corticosurrénalienne du fœtus [([10]), ([11]), ([12]), ([2])]. D'ailleurs, dans deux fœtus décapités, l'injection d'hydrocortisone a eu le même effet que l'A. C. T. H. sur le contenu des surrénales en hormones médullaires, quoique la taille de ces glandes soit restée sensiblement réduite. Il semble donc bien qu'on puisse attribuer les différences entre décapités et témoins à une déficience en corticoïdes.

Depuis les travaux de Bülbring ([13]), on a montré, chez de nombreuses espèces, que la noradrénaline est le précurseur de l'adrénaline, dans les surrénales de l'adulte [*cf.* ([14])]. Dans les surrénales des fœtus décapités, tout se passe comme si la méthylation de la noradrénaline en adrénaline était fortement ralentie, puisque la teneur en adrénaline reste faible, tandis que la teneur en noradrénaline est supérieure à celle des témoins.

Il semble bien que les corticoïdes permettent d'assurer une méthylation normale chez ces décapités.

Plusieurs auteurs ont déjà envisagé l'éventualité d'une action du cortex sur l'élaboration de l'adrénaline par la médulla [([15]), ([16])]. Tout récemment, dans le même laboratoire, R. Picon ([17]) a souligné, au cours d'une étude histochimique, la possibilité d'une action du cortex surrénal fœtal sur l'apparition de l'adrénaline dans la médullosurrénale du fœtus de Lapin.

Si l'interprétation des faits expérimentaux exposés ici était exacte, les hormones du cortex surrénal favorisant la méthylation de la noradrénaline dans les cellules de la médulla, on comprendrait l'utilité physiologique de l'étroite association, chez les Vertébrés supérieurs, entre le cortex et la médulla, comme nous l'avons déjà suggéré avec A. Jost ([1]).

(*) Séance du 4 janvier 1965.

([1]) A. Jost et J. Roffi, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 163.
([2]) A. Cohen, *Arch. Anat. micr. Morph. exper.*, 52, 1963, p. 277.
([3]) J. Roffi, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 574.
([4]) E. P. Vereshakova, *Probl. Endocrinol. Gormonoterap. S. S. S. R.*, 10, 1964, p. 62.
([5]) A. Jost, *Arch. Anat. micr. Morph. exper.*, 40, 1951, p. 247.
([6]) G. Cohen et M. Goldenberg, *J. Neurochem.*, 2, 1957, p. 58.
([7]) U. S. von Euler et F. Lishajko, *Acta Physiol. Scand.*, 45, 1959, p. 122.
([8]) J. H. Gaddum et F. Lembeck, *Brit. J. Pharmacol.*, 4, 1949, p. 401.
([9]) Récemment, utilisant la méthode de von Euler et Floding, A. Kamoun, C. Miahle-Voloss et F. Stutinsky (*Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3079) ont rapporté, au stade de 21 jours et demi, des valeurs semblables aux nôtres pour l'adrénaline, mais beaucoup plus élevées pour la noradrénaline. Cette différence pourrait s'expliquer par l'utilisation de méthodes de dosage différentes. Divers auteurs ont signalé les difficultés de la méthode de von Euler et Floding [*cf.* ([6]), von Euler et Floding, *Acta Physiol. Scand.*, 33, 1955, suppl. 118, p. 56; Stupfel et Roffi, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 1216].
([10]) L. J. Wells, *Proc. Soc. exp. Biol.* (New-York), 68, 1948, p. 487.
([11]) R. Jacquot, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 655.
([12]) A. Jost, *Harvey Lectures*, 55, 1961, p. 201.
([13]) E. Bulbring, *Brit. J. Pharmacol.*, 4, 1949, p. 234.
([14]) J. Malmejac, *Physiol. Rev.*, 44, n° 2, 1964, p. 186.
([15]) D. M. Shepherd et G. B. West, *Brit. J. Pharmacol.*, 6, 1951, p. 655.
([16]) R. E. Coupland, *J. Endocrinol.*, 9, 1953, p. 194.
([17]) R. Picon, *Arch. Anat. micr. Morph. exper.* (sous presse).

(*Laboratoire de Physiologie comparée de la Faculté des Sciences*, 9, *quai Saint-Bernard, Paris*, 5e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Sur la caractérisation histochimique d'un type cellulaire riche en acides sialiques dans la* pars distalis *de l'hypophyse de la Carpe* (Cyprinus carpio *L.*). Note (*) de M. **Claude Leray**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'étude histochimique de l'adénohypophyse de la Carpe (région médio-ventrale de la *pars distalis*) a permis de mettre en évidence une catégorie cellulaire chromophile (anciennement « chromophobe ») grâce à la présence d'acides sialiques démontrables dans les grains de sécrétion. Ces cellules semblent jouer un rôle au moment de la reproduction.

La cytologie de l'adénohypophyse de la Carpe n'a pas bénéficié comme celle de certains autres Téléostéens, de l'apport des récentes techniques histologiques et histochimiques. Depuis le travail fondamental de Scruggs [1] établissant les bases cytologiques pour toutes les études ultérieures, les auteurs ne se sont intéressés qu'à la topographie [2] ou aux variations cycliques des principales catégories cellulaires [3]. Les recherches de microscopie électronique [[4], [5]], bien qu'apportant de précieuses données sur l'ultrastructure des types cellulaires déjà connus, ne tranchent point encore le problème des localisations fonctionnelles. Dans le cadre de cette Note nous nous attacherons uniquement à définir avec plus de précision la catégorie de cellules situées dans la région médio-ventrale du lobe antérieur (ou *pars distalis*) de l'hypophyse, que les auteurs cités appellent « chromophobes », et à décrire les variations morphologiques constatées pendant le cycle génital. Nous tenterons de prouver que cette cellule dite « chromophobe » est une cellule qu'on ne sait pas encore colorer, mais qu'un choix judicieux des colorants (nature ou conditions d'emploi), peut rendre chromophile.

Chez des individus des deux sexes, proches de la reproduction, on peut observer de nombreuses cellules de taille moyenne, dont les fines granulations sont bleu pâle après coloration à l'Azan ou vert pâle après le bleu Alcian à pH 0,2 ou 3, sans oxydation préalable, suivie de la réaction à l'acide periodique-Schiff (APS) et de l'orange G, selon Herlant. Cette situation n'est que très peu changée lorsque le bleu Alcian est précédé d'une oxydation permanganique. Ces cellules, aux contours mal définis après les précédentes techniques histologiques, correspondent bien aux cellules « chromophobes » décrites par Scruggs, bien que le terme « hypocyanophiles » semble plus adéquat. Isolées ou groupées en amas parmi les grosses cellules APS positives et surtout parmi les acidophiles, ces cellules ont un noyau parfois incisé et souvent à contours irréguliers ainsi qu'il a déjà été signalé [[1], [5]]. Pour les mettre en évidence, nous avons réalisé une coloration de 20 mn dans une solution de bleu Alcian à 2 % dans un tampon acide acétique acétate 0,05 M de pH 1,5 à 2. Après lavage

rapide à l'eau, nous traitons les coupes par l'APS orange G selon le processus classique. On peut alors observer très nettement les fines granulations bleu Alcian positives leur donnant une teinte bleu vert plus ou moins soutenue, recouvrant totalement leur très faible réaction à l'APS. Cette catégorie cellulaire, bien individualisée, s'oppose aux autres cellules à réaction APS positive beaucoup plus intense et faible alcianophilie, ce qui semble indiquer qu'elle est spécialisée dans la synthèse d'un matériel glycoprotéique avec une fraction glucidique moins importante mais plus acide que dans ces dernières.

Nous avons pu suivre l'évolution de cette catégorie cellulaire chez des animaux à différentes étapes de leur développement génital. Nous noterons brièvement que chez des individus très jeunes, immatures, il est très difficile de distinguer des cellules bleu Alcian positives dans les conditions indiquées précédemment, leur cytoplasme est très réduit et peu granuleux. En début de maturation génitale, ces cellules sont plus nombreuses, à contours irréguliers, avec un cytoplasme plus abondant. Les noyaux sont le plus souvent à contours incisés et à nucléoles peu apparents. Peu avant la reproduction, ces mêmes cellules sont plus globuleuses, quoique de taille variable, avec un cytoplasme abondant et rempli de fines granulations; des cellules pourvues d'un noyau vésiculeux à très gros nucléole se voient fréquemment. Après la reproduction le cytoplasme est à nouveau très réduit et moins riche en fins granules, et le noyau reprend généralement l'aspect rencontré au début de la maturation des gonades. Cette évolution morphologique semble traduire une activité élaboratrice peu avant la reproduction et une mise en repos dès la fin de cette période.

Après avoir mis en évidence une nouvelle catégorie de cellules chromophiles et cyanophiles dans l'hypophyse de la Carpe, nous avons voulu savoir quel pouvait être le groupement chimique responsable de cette réactivité au bleu Alcian aux pH considérés. Le travail de Racadot [6] sur l'hypophyse du Chat a orienté définitivement nos investigations vers les acides sialiques dont la présence a déjà été reconnue dans la molécule de diverses hormones gonadotropes [7]. Nous avons traité des coupes d'hypophyses de carpes, fixées au mélange de Bouin-Hollande-sublimé non acétifié, par un extrait purifié de sialidase provenant du *Vibrio choleræ* [8], à 37° pendant des temps variables (1 à 12 h). Des lames témoins ont été traitées par le solvant de l'enzyme (tampon acétate pH 5,5). Après cette hydrolyse, les lames ont été colorées par la méthode décrite ci-dessus; après 3 h, la coloration par le bleu Alcian des cellules considérées est très affaiblie quoique encore visible, mais disparaît presque complètement au bout de 12 h. L'aspect des coupes est alors identique à celui obtenu après la seule technique à l'APS orange.

Il est ainsi certain que cette catégorie cellulaire, appelée par certains auteurs chromophobe, contient une glycoprotéine riche en acides sialiques (affinité pour le bleu Alcian à des pH acides, sans oxydation préalable,

et élimination par la sialidase) et pauvre en hexoses ou hexosamines (réactivité très faible à l'APS) par opposition au matériel fortement APS positif des grosses cellules cyanophiles voisines. Cette donnée histochimique est confirmée par la mise en évidence après hydrolyse acide (H_2SO_4 0,1 N, 80°C, 1 h), au moyen de la méthode de dosage de Warren ([9]) d'une variation de la teneur en acides sialiques de l'hypophyse de Carpe au cours de la maturation : 4,8-5,8 μg par milligramme de poudre acétonique chez de jeunes individus en début de développement génital, 6,1-6,6 μg/mg chez des individus mûrs et 1,2 μg/mg après la reproduction.

Les variations cytologiques constatées suggèrent que cette catégorie cellulaire caractérisée histochimiquement par la présence de grains de sécrétion riches en une sialoprotéine, élabore une hormone pouvant intervenir au moment de la reproduction. Il faut également souligner que ces grains de sécrétion ne représentent pas obligatoirement le produit doué d'activité physiologique lui-même et peuvent n'avoir avec ce dernier qu'une lointaine parenté chimique ([10]).

Une étude endocrinologique actuellement en cours (exploration des fonctions gonadotrope et thyréotrope) devra nous permettre de préciser le rôle de ces cellules adénohypophysaires.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

([1]) W. M. Scruggs, *J. Morphol.*, 88, 1951, p. 441.

([2]) Y. Honma, *Bull. Jap. Soc. Sc. Fish.*, 26, 1960, p. 123.

([3]) C. I. Parhon, M. Pitis et M. Dancasiu, *Studii si cerc. de Endocrinologie*, 5, 1954, p. 379.

([4]) E. Legait et H. Legait, *Arch. Anat. Micr. Morphol. Exp.*, 41, 1958, p. 3.

([5]) K. Kurosumi, Y. Kobayashi et A. Watanabe, *Arch. Histol. Jap.*, 23, 1963, p. 489.

([6]) J. Racadot, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 486.

([7]) A. Gottschalk, *The chemistry and biology of sialic acids and related substances*, Cambridge University Press, 1960.

([8]) Behringwerke A. G. Marburg (Lahn), Allemagne.

([9]) L. Warren, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 1971.

([10]) M. Gabe, *Cytologie de l'adénohypophyse* (*Colloques internationaux du C. N. R. S.*, n° 128, 1963, p. 49).

(Station Marine d'Endoume,
rue Batterie-des-Lions, Marseille, 7e.)

BIOLOGIE. — *Activités enzymatiques dans la régénération de l'Annélide* Hydroides norvegica [1]. Note (*) de MM. **Francesco Autuori, Mario Buongiorno-Nardelli** et **Yves Thouveny**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

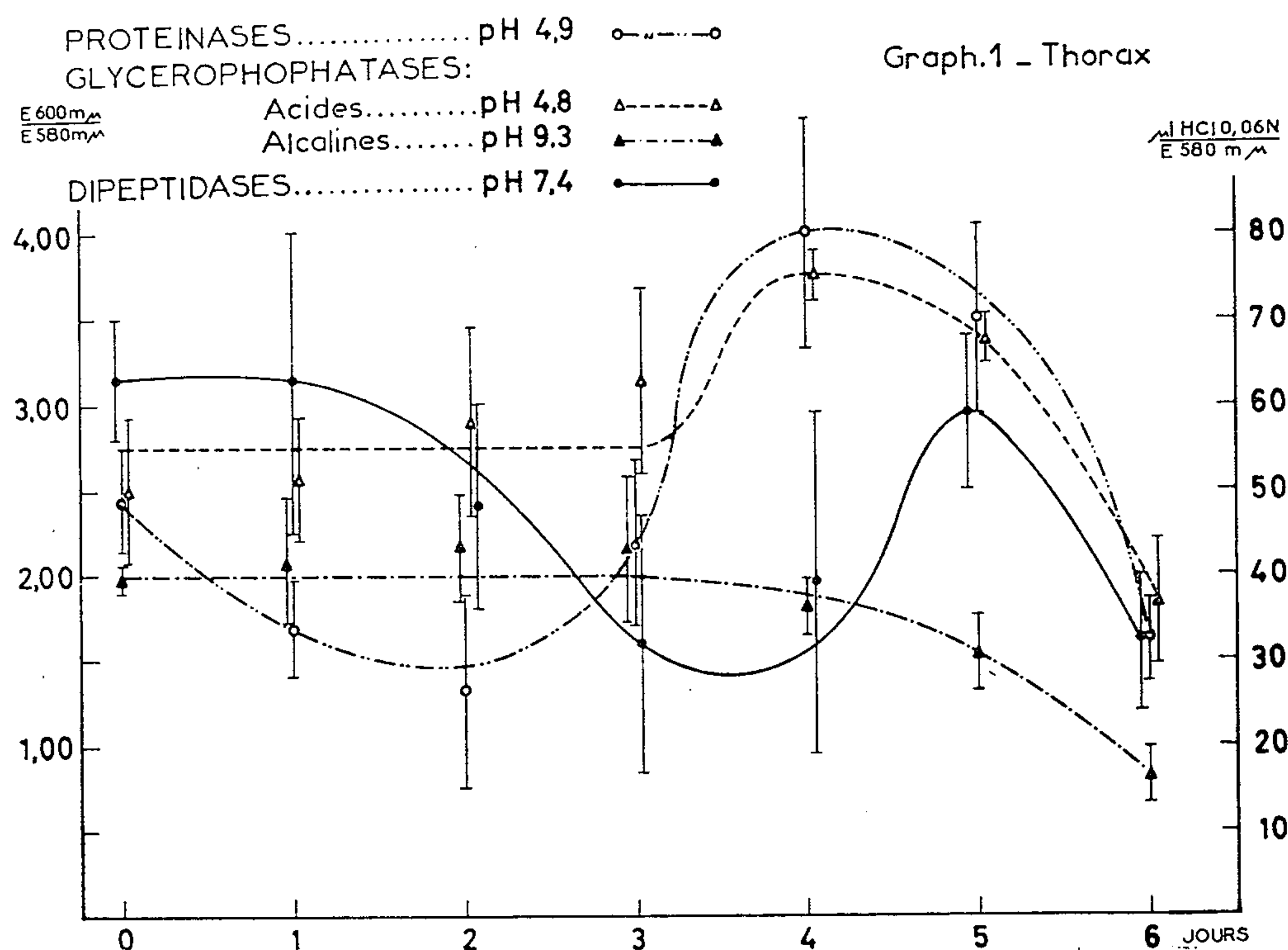
Les recherches biochimiques d'E. Urbani et coll. [2], sur la régénération de diverses espèces animales, montrent des variations significatives de l'activité des enzymes protéolytiques en rapport avec la dédifférenciation et la redifférenciation cellulaire au cours de l'édification des blastèmes de régénération. Nous avons étudié le comportement de l'alanylglycine dipeptidase (pH 7,4), de la protéinase acide (substrat caséine, pH 4,9), de la glycérophosphatase acide (pH 4,8) et de la glycérophosphatase alcaline (pH 9,3) au cours des six premiers jours de régénération de l'Annelide Polychète *Hydroides norvegica* (Gunn). Cette espèce régénère antérieurement dans un délai de sept jours au niveau du 2-3e segment thoracique et postérieurement dans un délai légèrement supérieur au niveau du 4e segment abdominal. D'après J. Cresp [3], l'histogénèse régénératrice s'effectue grâce à une dédifférenciation cellulaire importante localisée dans les trois feuillets primordiaux du segment lésé. Cette phase de dédifférenciation est suivie par la constitution d'un blastème de régénération où apparaissent les mitoses. Dans une dernière phase, la redifférenciation cellulaire restitue à l'organisme une partie de la portion amputée. La chronologie est la suivante : la cicatrisation est définitivement établie dans les deux premiers jours; la formation du blastème de régénération a lieu le 3e et le 4e jour; la différenciation du régénérat s'effectue le 5e et le 6e jour. Le 7e jour, les ébauches branchiales sont nettement individualisées. Postérieurement, la différenciation du régénérat met en place deux petites papilles pygidiales aplaties précédées par la zone de bourgeonnement des nouveaux sétigères.

L'ensemble des résultats obtenus est illustré dans les graphiques 1 et 2 se rapportant respectivement aux dosages enzymatiques effectués dans le thorax et dans l'abdomen, ces deux fragments du corps étant séparés par une section transversale lors de la préparation des homogénats. Les valeurs des activités des différentes enzymes sont exprimées en extinction à 600 mμ pour les protéinases et les phosphatases par rapport à la concentration en protéines (E = 580 mμ) des homogénats étudiés. Les dosages des dipeptidases sont effectués par microtitration par HCl à 0,06 N, rapportés également à la concentration en protéines des homogénats.

Enzymes acides. — *Protéinases acides.* — Nous avons constaté une diminution graduelle de l'activité de ces enzymes pendant les deux premiers jours qui suivent la section. Au cours des deux jours suivants,

l'activité enzymatique augmente rapidement pour les deux types de régénération et atteint à la fin du 4e jour un maximum correspondant environ au double de l'activité normale pour les régions thoraciques. Dans les régions abdominales, ce maximum se situe autour d'une valeur légèrement supérieure à la valeur normale.

Phosphatases acides. — Les courbes obtenues par dosages de ces enzymes dans les fragments thoraciques et les fragments abdominaux montrent des différences significatives qui semblent indiquer *un rapport entre cette*



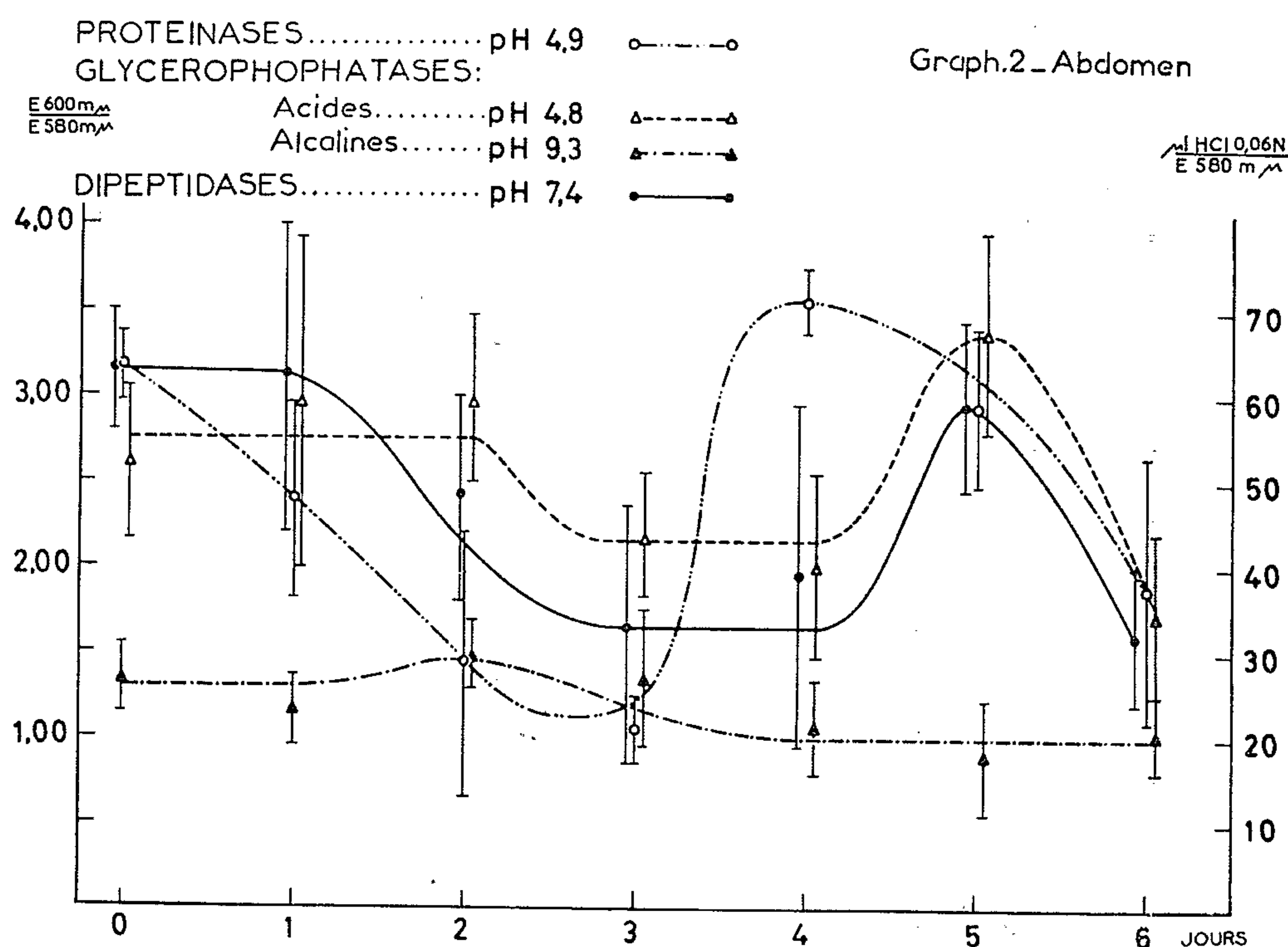
activité enzymatique et la polarité des régénérats. Dans les fragments thoraciques, on observe une augmentation lente mais progressive qui atteint une valeur maximale, d'un tiers supérieure à la valeur normale, à la fin du 4e jour. Dans les fragments abdominaux, l'activité décroît au contraire sensiblement au cours du 3e et 4e jour et n'augmente qu'au cours du 5e jour, pour atteindre un maximum sensiblement moins élevé que dans les fragments thoraciques. Les maximums d'activité de ces enzymes sont donc décalés de 24 h entre la régénération antérieure et la régénération postérieure.

ENZYMES ALCALINES. — *Dipeptidases.* — L'activité des dipeptidases diminue graduellement après la section. Elle atteint environ la moitié de la valeur de l'activité normale dans les deux types de fragments. Au cours du 5e jour, nous avons observé une brusque élévation qui

ramène à la valeur normale l'activité de ces enzymes pour les deux types de régénération.

Phosphatases alcalines. — Les courbes obtenues ne révèlent aucune variation particulière dans l'activité de ces enzymes.

En résumé, nous avons observé une diminution de l'activité des protéinases acides et des dipeptidases pendant les deux premiers jours de régénération, correspondant à la période de cicatrisation. Pendant la



formation du blastème, nous avons constaté une augmentation de l'activité des protéinases qui participent vraisemblablement au processus de dédifférenciation cellulaire. L'augmentation de l'activité des dipeptidases qui apparaît plus tardivement, correspond au contraire à la période qui précède les phénomènes de redifférenciation observés sur les régénérats. Enfin, le comportement des phosphatases acides est en relation avec la nature antérieure ou postérieure des régénérats.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(¹) Travail exécuté grâce à une bourse de la Shell Internationale Research.

(²) E. Urbani, *Rend. Ist. Sci. Camerino*, 3, 1962, p. 96; *Acta Vitaminologica*, 18, 1964) p. 103.

(³) J. Cresp, *Bull. Biol. France et Belgique*, 98, 1964, p. 1.

(*Laboratoire d'Histologie et d'Embryologie, Faculté des Sciences, Université de Rome*
et *Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences de Marseille.*,

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Régénération de membres irradiés chez l'Axolotl, induite par greffes de testicule.* Note (*) de Mme **Lieba Lazard**, présentée par M. Étienne Wolff.

Des membres d'Axolotl, soumis à une dose convenable de rayons X, sont incapables de régénération. Celle-ci peut être restaurée par une greffe préalable d'un fragment de testicule de même espèce. Les régénérats ainsi obtenus sont fréquemment anormaux, tantôt très incomplets, tantôt hypermorphes. Une deuxième amputation supprime ces anomalies dans les régénérats secondaires.

Des membres d'Axolotl, irradiés à une dose convenable de rayons X, perdent leur pouvoir de régénération. Nous avons montré, ainsi que divers auteurs [(1) à (4)], que ce pouvoir peut être partiellement restauré par des greffes de tissus variés, greffes homologues ou hétérologues [(5), (6)] ou même implants de cellules embryonnaires (7). Il s'agit essentiellement de fournir au membre, dont les cellules locales ont été lésées par l'irradiation, une source de cellules saines de remplacement, susceptibles d'être utilisées au cours du processus de régénération.

Les tissus qui normalement régénèrent chez l'adulte sont localisés dans des « territoires ». Existe-t-il d'autres organes contenant des cellules à propriétés analogues à celles de cellules de régénération ? De telles cellules, dont la capacité de réponse à une induction hétérogène n'a jamais été mise à l'épreuve, manifesteraient-elles leurs potentialités dans un membre amputé ?

Pour éprouver ces hypothèses, nous avons effectué des greffes de tissus provenant de divers organes de l'Axolotl (foie, cœur, rate, glande coacale, testicule, ovaire) sur des membres irradiés, puis amputés. La présente Note rend compte des résultats obtenus à partir de greffes de testicule.

Nous avons procédé de la manière suivante :

1° Irradiation bilatérale des membres postérieurs à une dose de 4 000 à 5 000 r, selon les séries. Cette dose inhibe totalement la régénération spontanée;

2° Implantation dans le membre postérieur gauche, au niveau du zeugopode, d'un fragment de testicule prélevé sur un autre animal, et provenant de diverses zones de cet organe;

3° Amputation bilatérale, 1 à 3 semaines après la greffe et au niveau de celle-ci. La surface d'amputation intéresse le greffon.

Les animaux, de jeunes adultes, sont observés pendant 6 à 9 mois après l'amputation. Le membre droit irradié, non greffé et amputé, constitue dans chaque cas le témoin.

Cinq séries d'expériences, représentant une totalité de 85 animaux, ont été effectuées.

Il n'y a aucun cas de régénération du membre droit témoin.

Sur le membre gauche opéré, nous pouvons distinguer quatre groupes de résultats :

a. 46 *animaux :* aucune régénération.

b. 6 *animaux :* croissance d'éperons cartilagineux simples (4) ou doubles (2) non articulés.

c. 24 *animaux :* croissance d'extrémités arrondies, plus ou moins volumineuses, sans morphogenèse apparente. Mais l'histologie révèle une abondante néoformation de cartilage, aux formes très irrégulières, souvent en plusieurs îlots étroitement imbriqués, quelquefois en îlots distincts.

d. 9 *animaux :* régénération de pattes qui se répartissent de la manière suvante :

— 2 pattes à 5 doigts, dont 1 de taille très réduite;

— 3 pattes à 4 doigts de disposition anarchique;

— 4 pattes hypermorphes : à 6 doigts dont 2 bifides, mais à disposition normale; à 7 doigts très réduits croissant latéralement sur une grosse boule cartilagineuse; à 9 doigts répartis en 2 autopodes de 4 et 5 doigts; à 13 doigts en bouquet.

Ces extrémités croissent en 2 à 4 mois, ce qui représente un léger retard par rapport aux régénérations spontanées. A l'histologie, on retrouve le greffon dans un certain nombre de cas. Quelquefois il ne subsiste du transplant primitif que quelques fragments très désorganisés, souvent encapsulés de collagène, qui ont subi une destruction ou une transformation quasi totales. Dans d'autres cas, le greffon est retrouvé en parfait état de survie, même après 6 mois de séjour dans le membre. Il conserve une structure tubulaire typique, sauf à la périphérie du transplant. On y trouve des images de mitose dans les gonies, bien reconnaissables à leur taille et à leur aspect, et les premiers stades de la spermatogenèse, y compris des méïoses typiques, mais jamais de stades tardifs.

Une deuxième amputation bilatérale a été effectuée, 8 mois après la première, sur 7 animaux; 4 portaient des régénérats hypermophes (6, 7, 9 et 13 doigts), 3 présentaient des excroissances cartilagineuses arrondies. Cette deuxième amputation est légèrement distale par rapport à l'amputation primitive. Elle respecte donc une petite zone régénérée, ainsi que le fragment de greffon qui n'a pas été éliminé lors de la première amputation.

Explication des Figures.

Fig. 1. — Patte à 6 doigts, après 6 mois de régénération.

Fig. 2. — Régénérat en bouquet, après 4 mois de croissance; 13 doigts ont été dénombrés.

Fig. 3. — Le même régénérat après 6 mois. Plusieurs doigts se sont résorbés; quelques doigts bifides.

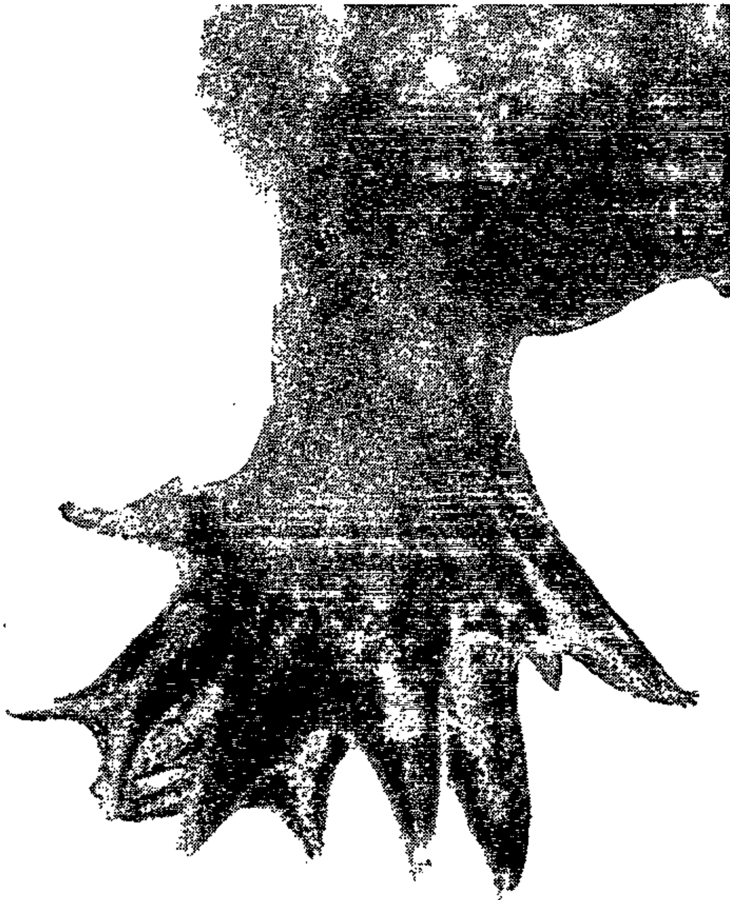
Fig. 4. — Extrémité à 2 autopodes, après 4 mois de croissance. Une patte normale à 5 doigts et une ébauche, à 2 doigts visibles, qui donne 2 mois plus tard une patte à 4 doigts.



1



2



3



4

A la suite de cette intervention, les pattes droites témoins ne régénèrent pas. Les 4 moignons ayant porté des régénérats hypermorphes donnent 3 pattes normales et un filament cartilagineux. Les 3 moignons à boules cartilagineuses donnent 2 pattes normales. *Sur les 7 cas, on obtient donc 5 régénérats* tout à fait typiques, à 5 doigts, quoique parfois de taille réduite. Il semble donc que cette deuxième amputation ait permis une régulation dans la morphogenèse, comparée à celle qu'on obtient à partir de greffons fraîchement implantés. Nous rappelons que l'amputation renouvelée du membre témoin reste inefficace.

Le mécanisme d'action de ces greffes de testicule sur la régénération de membres irradiés d'Axolotl n'est pas encore élucidé. Le testicule est un organe complexe, comprenant plusieurs catégories cellulaires et il est impossible dans l'état actuel des recherches d'attribuer à l'une d'entre elles les résultats obtenus. On peut se demander également s'il ne s'agit pas d'un effet de réactivation, peu probable, sur les tissus locaux, ou d'un tropisme exercé par les greffons et provoquant des migrations de grande amplitude à partir de zones non irradiées, normalement trop éloignées pour fournir un matériel cellulaire à la régénération. Des expériences ultérieures sont nécessaires pour apporter une réponse aux problèmes soulevés par ces résultats.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) R. W. Glade, *J. Exper. Zool.*, 152, 1963, p. 169-193.
(2) O. F. Sidorova, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 68, 1949, p. 973-975.
(3) B. D. Stinson, *Anat. Record*, 137, 1960, p. 375.
(4) E. Umanski, *Bull. Biol. Med. Exper.*, 8, 1939, p. 115-119.
(5) L. Lazard, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 468.
(6) L. Lazard, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1819.
(7) L. Lazard, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2857.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France* et *Institut d'Embryologie et Tératologie expérimentales du C. N. R. S.*)

ÉTHOLOGIE. — *Comportement agressif et mode de vie chez le Grillon* Teleogryllus commodus *Walk.* (*Orthoptères* Gryllidæ). Note (*) de M[lle] **Yveline Leroy**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'éthologie comparée des Grillons élevés isolés ou groupés révèle des variations de l'agressivité en fonction du mode de vie. Les observations consignées ci-dessous ont trait à l'espèce australienne *Teleogryllus commodus*. Elles envisagent l'ensemble des possibilités de survie pour cette espèce et montrent que le comportement agressif d'un mâle adulte varie lorsque celui-ci est successivement placé en isolement puis en groupe. L'agressivité peut varier en intensité (le Grillon attaque avec plus ou moins de violence), mais l'agressivité peut aussi disparaître (à l'attaque se substitue la fuite ou la tolérance). Ainsi grâce à la plasticité des comportements agressifs, l'Espèce, normalement plus ou moins solitaire dans la Nature ([1]) est susceptible de survivre en laboratoire dans des conditions artificielles de groupements divers. L'évolution de l'agressivité est envisagée successivement chez les Grillons en isolement puis placés en groupe de faible et forte densité (*fig.* 1).

1. Observations préliminaires : Rencontre de Grillons élevés dans l'isolement. — *Diversité d'expression du comportement d'attaque.* — Lorsque deux Grillons adultes s'abordent, ils combattent généralement. Cependant l'agressivité peut se limiter à de simples manœuvres d'intimidation. A travers ces manifestations, il est possible d'évaluer en quelque sorte l'intensité de l'agressivité. Ainsi Hormann-Heck ([1]) chez *G. campestris* et *G. bimaculatus* distingue trois niveaux d'agressivité, Alexander ([3]) en délimite cinq chez *G. assimilis.*

Évolution du comportement au cours du combat. — L'issue de la lutte est marquée par la fuite silencieuse de l'un des protagonistes, c'est dire qu'à un moment donné, les manifestations d'attaque d'un des Grillons disparaissent, pour faire place à des réactions de fuite. L'expérience sociale, que constitue le combat, conditionne les partenaires vers l'un ou l'autre des termes de l'alternative : attaque ou fuite.

Conséquences du combat pour le mode de vie. — Dans la Nature, l'Insecte vit isolé. Le passage d'un intrus entraîne un combat. Le vaincu fuit et libère le territoire du vainqueur. De cette manière l'isolement des individus et le maintien de la vie solitaire caractéristique de l'Espèce se trouve assuré.

2. Comportement des Grillons dans un groupe de faible densité de population. — *Conséquence d'un combat antérieur sur le comportement futur d'un individu.* — L'observation montre que les Grillons ont une propension plus forte à attaquer ou à fuir s'ils ont été précédemment

vainqueur ou vaincu dans un combat. Les antiques dressages de Grillons de combat par les Orientaux, et les travaux en laboratoire sur *G. bimaculatus* ([2]), montrent que la lutte renforce les réactions d'attaque chez le vainqueur, réactions qui sont au contraire inhibées chez le vaincu.

Équilibre de vie dans un groupement de faible densité de population. — L'expérience, réalisée pour la première fois par Alexander ([3]) avec des Grillons des champs américains, consiste à maintenir un groupe de Grillons dans une aire fermée mais assez vaste. Dans des conditions telles les rencontres entre les individus sont nombreuses et répétées. Les vainqueurs et les vaincus deviennent « dominants » ou « subordonnés ». Par le jeu des compétitions successives une hiérarchie linéaire s'établit. Un Grillon

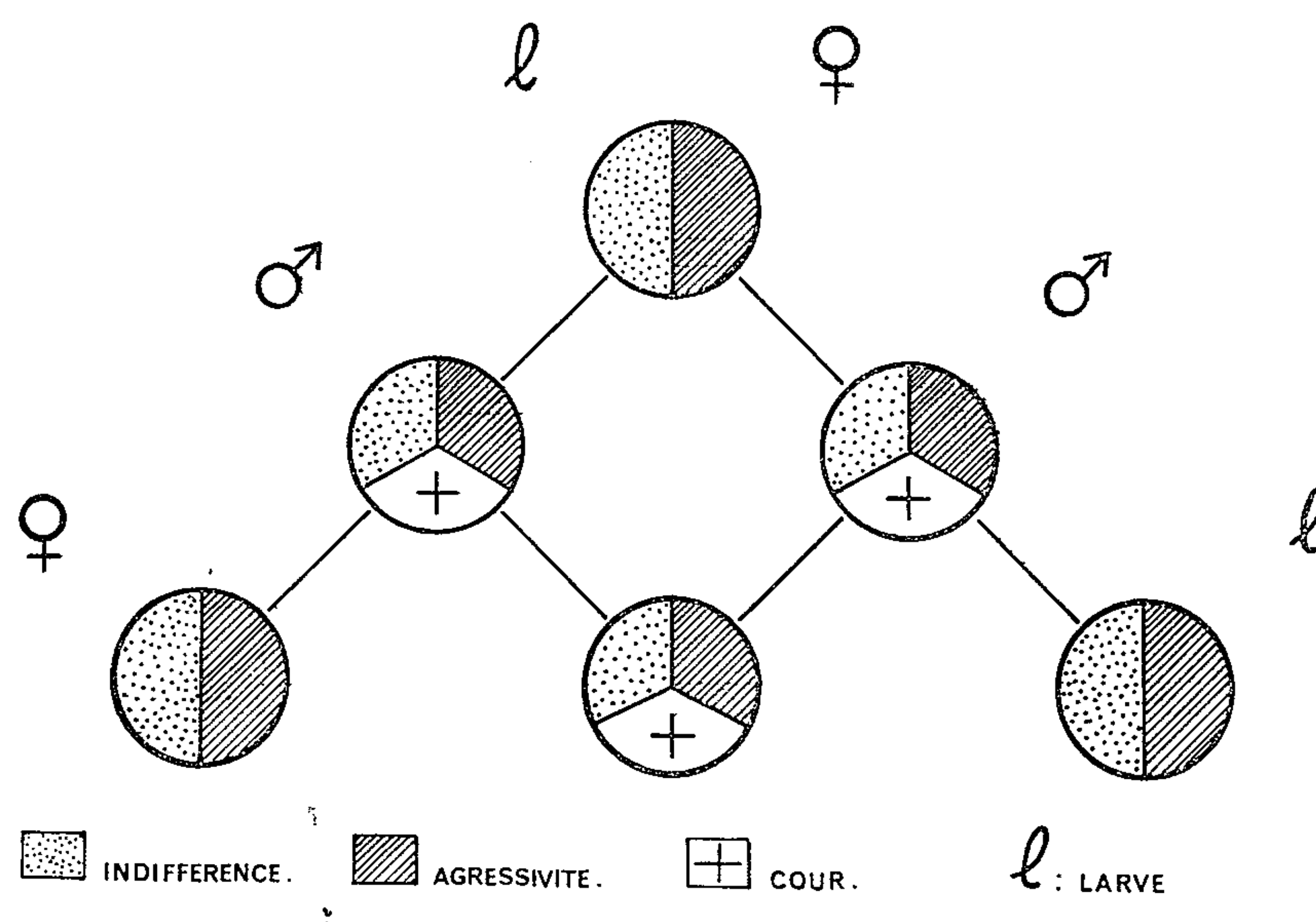


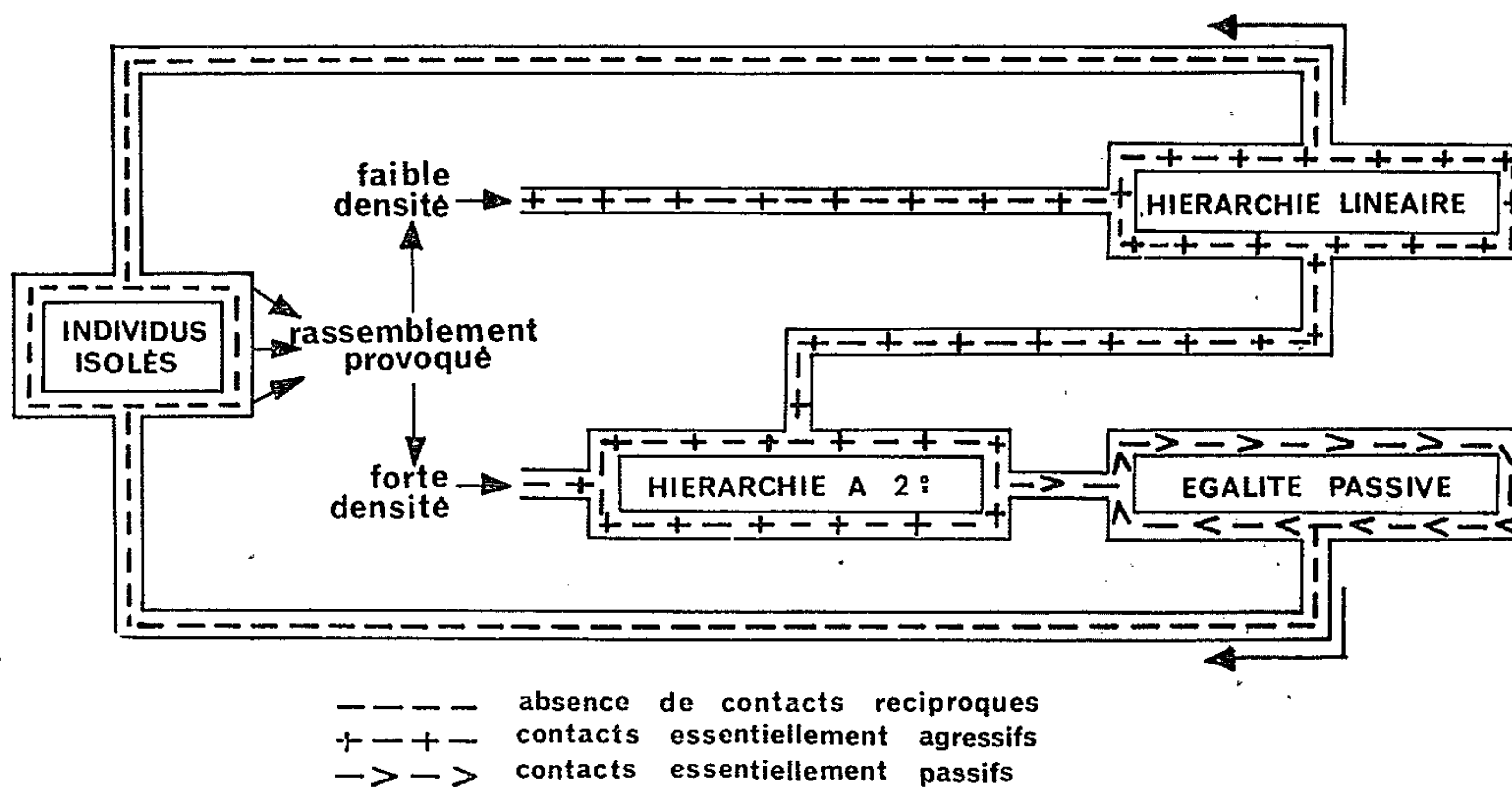
Fig. 1.

fuit ou est battu par un plus agressif : un dominant, mais au contraire attaque ou triomphe d'un moins combatif : un subordonné. Un conditionnement partiel n'exclut donc pas une possibilité de choix dans l'immédiat d'une rencontre.

3. Comportement des individus d'une population dense. — *Tolérance réciproque des Grillons groupés.* — Fuzeau-Braesch remarque que les individus groupés de *G. bimaculatus* combattent rarement ([2]). De fait dans les élevages où les Grillons sont perpétuellement en contact, on n'observe pas de manifestations d'agressivité.

Mise en évidence de l'acquisition d'un état de tolérance. — Des mâles adultes de *Teleogryllus commodus* au préalable isolés, sont réunis dans une enceinte telle qu'au moindre déplacement un Grillon est amené à entrer en contact avec un autre. L'évolution suivante se poursuit dans les rapports interindividuels. Dans un premier temps tous les Grillons combattent,

le plus souvent deux à deux, mais aussi parfois trois par trois. Au cours de ces premières luttes, les Grillons perdent tour à tour leurs réflexes d'attaque au profit d'un comportement de fuite vis-à-vis des dominants, mais aussi, et ceci est nouveau par rapport aux expériences antérieures, les vaincus se tolèrent mutuellement. Les vainqueurs continuent à lutter entre eux. Le nombre de dominants diminue jusqu'à ce qu'un seul subsiste en opposition avec tous les subordonnés qui le fuient. La hiérarchie à deux degrés caractérise ce stade précaire. Puis, le dominant, faute de partenaire agressif, finit par ne plus attaquer. Un état général de passivité s'établit d'où disparaît toute trace de hiérarchie. Seule la permanence des contacts mutuels assure cette tolérance entre les individus. En effet, les Grillons replacés en isolement récupèrent leur agressivité ([2]).



Ce schéma résume les différents équilibres de vie possibles chez les Grillons en fonction de la densité du groupement. Lorsque des individus isolés agressifs sont rassemblés en faible densité, par le jeu des contacts agressifs temporaires il s'établit entre eux une hiérarchie linéaire. Si le rassemblement des isolés est dense, après une succession rapide de combats, il s'établit une hiérarchie provisoire à deux degrés avec un seul dominant. Puis celui-ci cesse d'attaquer ou de poursuivre ses partenaires, un régime de tolérance s'instaure dans lequel les Grillons passifs sont tous égaux.

En résumé, les observations présentées ci-dessus montrent que le comportement agressif varie qualitativement de trois manières : attaque, fuite, tolérance, que les rencontres et les conditions de groupement renforcent, inhibent ou maintiennent.

Ces phénomènes de hiérarchisation et de tolérance dépendent d'interactions entre les individus. Convient-il de les considérer comme des « faits sociaux » ? Sont désignés tels les groupes naturels d'animaux dont la réunion et la cohésion résultent de l'action de stimulus spécifiques ([3]). Or le « groupement » n'est pas naturel à l'Espèce ([4]). La hiérarchisation et la tolérance ne sont que des adaptations à un mode de vie artificiel, il s'agit plutôt de domestication que de faits sociaux.

Cependant ces adaptations à la vie en groupe procèdent peut-être de mêmes et absolues conditions nécessaires à toute vie sociale, à savoir une certaine organisation et une certaine tolérance entre les individus. Il est probable que l'inhibition de comportement d'attaque, liée à la présence d'un dominant ou à la permanence des contacts mutuels, constitue un élément négatif mais indispensable à l'interattraction (Rabaud) ou l'appétition sociale (Wheeler), notions généralement évoquées pour expliquer le regroupement et la cohésion des divers rassemblements sociaux.

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(1) S. von Hormann-Heck, *Z. f. Tierps.*, 14, n° 2, 1957, p. 137.

(2) S. Fuzeau-Braesch, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 85, 1961, p. 157.

(3) R. D. Alexander, *Behaviour*, 17, 1961, p. 130.

(4) D. C. Swan et T. O. Browning, *J. Depart. Agricul. South Australia*, 52, n° 323, 1949, p. 3.

(5) P.-P. Grassé, *Colloque C. N. R. S., Structure et Physiologie des Sociétés animales*, 34, 1952, p. 7.

(*Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N., 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

PHYSICOCHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude des complexes formés par les acides polyadénylique et polyuridylique. Caractérisation des complexes par les spectres différences* [1]. Note (*) de MM. **Jean Massoulié** [2], **Wilhelm Guschlbauer** [[2], [3]], **Lynn Klotz** [4] et **Jacques Fresco** [4], présentée par M. Georges Champetier.

Les deux complexes que forment poly A et poly U [5], poly (A + U) et poly (A + U + U), sont caractérisés par des spectres différences : L'étude de ces spectres indique que la structure de poly (A + U) est sans doute la même dans des conditions telles que sa dissociation thermique suive deux processus différents.

Dans une Note précédente [6] on a montré comment, en utilisant l'absorption à 280 et 283 mμ, on peut évaluer les quantités de chacun des complexes poly (A + U) et poly (A + U + U) dans des mélanges de poly A et poly U, par la méthode des variations continues. Nous décrivons maintenant les spectres différences caractéristiques de ces deux complexes, c'est-à-dire la différence $\Delta\varepsilon$ entre l'absorption optique du complexe et celle du système lorsque le complexe hélicoïdal ordonné n'est pas formé. Divers auteurs ont publié de tels spectres et décrit leur utilisation en vue de l'élucidation de la structure secondaire des acides nucléiques [7].

Méthodes expérimentales. — Les spectres ont été enregistrés dans un spectrophotomètre Cary 14, muni d'un porte-cuve thermostaté. La température est mesurée dans les cuves au moyen d'un *thermocouple* constantan-chromel dont une soudure, gainée de téflon, plonge dans la solution à travers un bouchon, également en téflon.

Puisque nous avons trouvé qu'il se forme une certaine quantité de poly (A + U + U) dans un mélange contenant en quantités égales les résidus A et U, les solutions utilisées pour étudier poly (A + U) contenaient un excès de poly A, de façon à n'avoir que poly (A + U) comme complexe. Nous avons donc une certaine quantité de poly A libre, dont les variations d'absorption contribueront à la variation spectrale. Ces variations ont été calculées, d'après celles d'une solution de poly A, et soustraites du spectre différence. Dans la solution destinée à étudier poly (A + U + U), poly U est ajouté en excès, et la même correction, presque négligeable dans ce cas, a été faite.

Les solutions choisies étaient de concentration saline 0,5 M en ions sodium, tamponnées à pH 7. Des spectres ont été faits à 20°, à 61°, c'est-à-dire au-dessus de Tm_{2-3} [passage de poly (A + U) à poly (A + U + U)], mais au-dessous de Tm_{3-1} [dissociation de poly (A + U + U)], et à 85°, au-dessus de Tm_{3-1}. Les spectres ont été corrigés pour tenir compte de la dilatation thermique. A 20° nous avons une solution, contenant poly (A + U) avec un excès de poly A, et une autre poly (A + U + U), avec un excès de poly U [8], [6]. A 61°, seul poly (A + U + U) est formé,

dans l'une et l'autre solution. On dispose donc de trois spectres de solutions contenant poly (A + U + U). Le spectre du complexe lui-même ne dépend pas de la température, et lorsque plusieurs déterminations d'un spectre différence étaient obtenues, une moyenne a été faite.

Les polymères ont été *hydrolysés* en nucléotides par la potasse, et l'hydrolysat ramené à pH 7. Les calculs sur les spectres ont été faits à l'aide d'une calculatrice I. B. M. et la composition des mélanges déterminée par l'analyse des spectres (9).

Résultats. — Les spectres différences des figures 1 et 2 ont été rapportés à une concentration de résidus U égale à 1. Avec cette normalisation, si l'on a une même valeur de $\Delta\varepsilon$ pour les deux complexes, il sera impossible de les discerner par la méthode des variations continues. Tel est le cas à des températures ordinaires aux environs de 260 mμ (10).

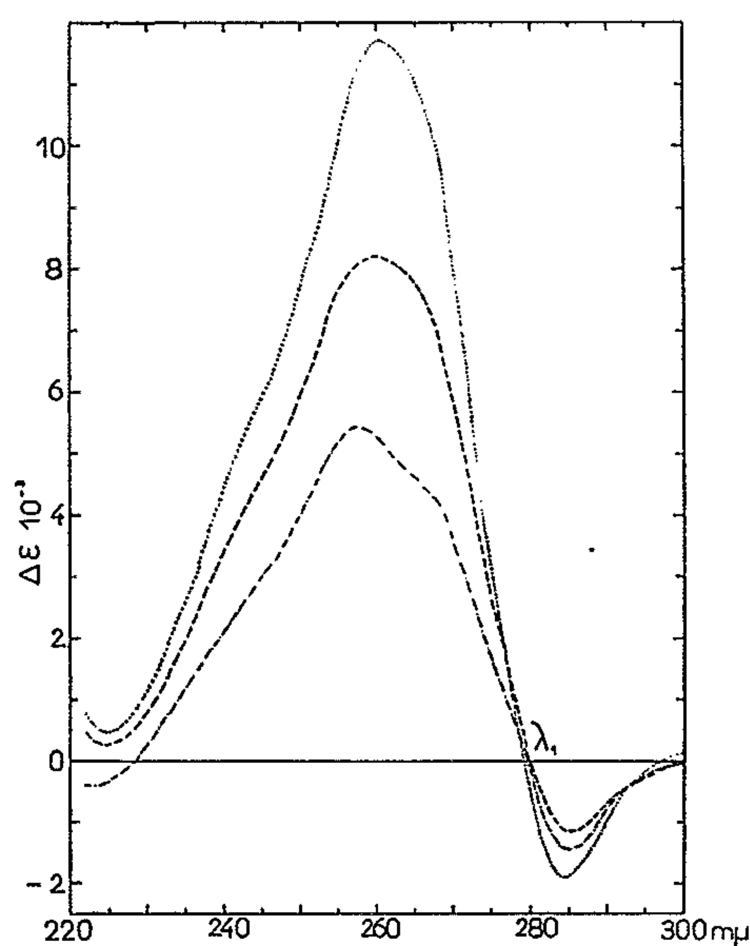


Fig. 1.

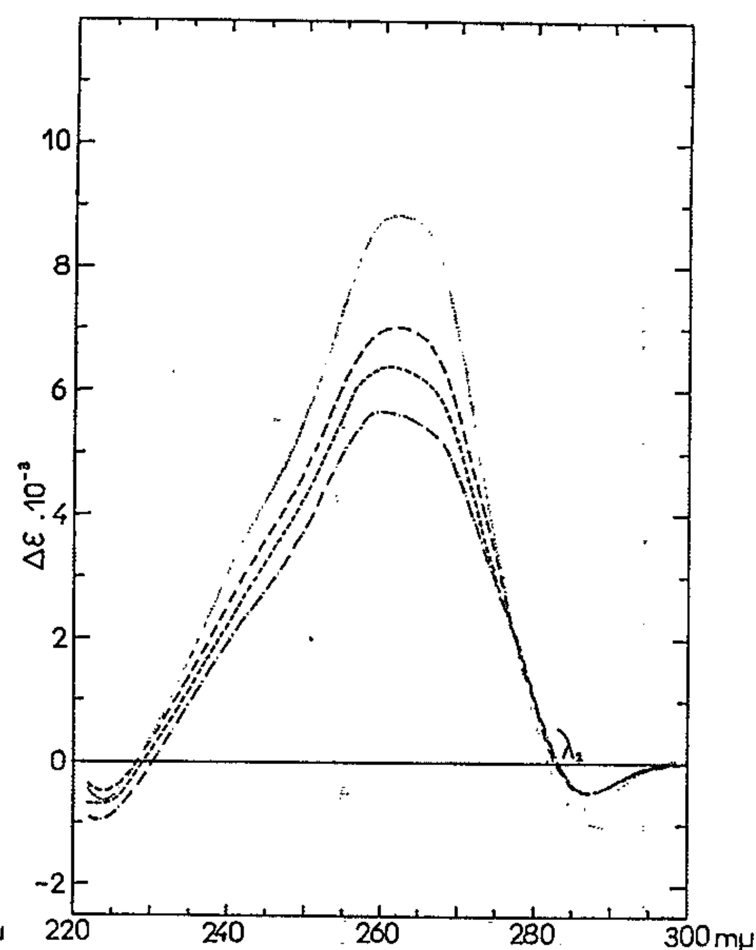


Fig. 2.

Fig. 1. — Spectres différences caractéristiques de poly (A + U).

Fig. 2. — Spectres différences caractéristiques de poly (A + U + U).

États de référence : —·—·— polymères sans interaction à 20°; - - - - - polymères sans interaction à 61°; ——— polymères à 85°; .... hydrolysats (nucléotides à pH 7). Les solutions de polymères sont dans une solution saline 0,5 M Na^+, tamponnée à pH 7 (phosphate).

États de référence. — *a. Polymères sans interaction, à même température que le complexe* (*cf.* méthode des variations continues) : Cet état de référence ne correspond à aucun état physique stable du mélange : le spectre est calculé par combinaison linéaire des spectres de poly A et poly U. — *b. Polymères à haute température* (complexes dissociés) : Cet état de référence est le plus facile à réaliser expérimentalement. Pour ces deux états de référence le spectre différence dépendra de la température et de la force ionique. — *c. Polymères hydrolysés :* Cet état de référence, qui est le mieux

défini, est sans doute le plus intéressant pour l'étude théorique des interactions entre les bases dans la structure hélicoïdale. Mais il exige une hydrolyse qui peut introduire des erreurs.

CARACTÉRISATION DES DEUX COMPLEXES PAR LEUR SPECTRE DIFFÉRENCE. — Les spectres différences correspondant aux deux complexes et aux divers états de référence sont présentés dans les figures 1 et 2. Deux spectres relatifs à un état de référence du type *a* sont obtenus pour poly (A + U + U), à 20 et 61°. Pour poly (A + U), qui n'existe plus à 61°, on a un seul spectre de ce type.

Les *variations du spectre différence* avec l'état de référence reflétant une variation dans le spectre des polymères, il est normal de constater qu'elle est plus faible pour poly (A + U + U) avec notre normalisation : il y a une contribution de poly A deux fois plus petite dans le cas de ce complexe, et c'est surtout pour ce polymère que le spectre varie.

Une valeur positive de $\Delta\varepsilon$ représente une hypochromicité du complexe; les complexes sont hypochromiques dans la région du maximum d'absorption (260 mμ). Il existe deux longueurs d'onde distinctes pour les deux

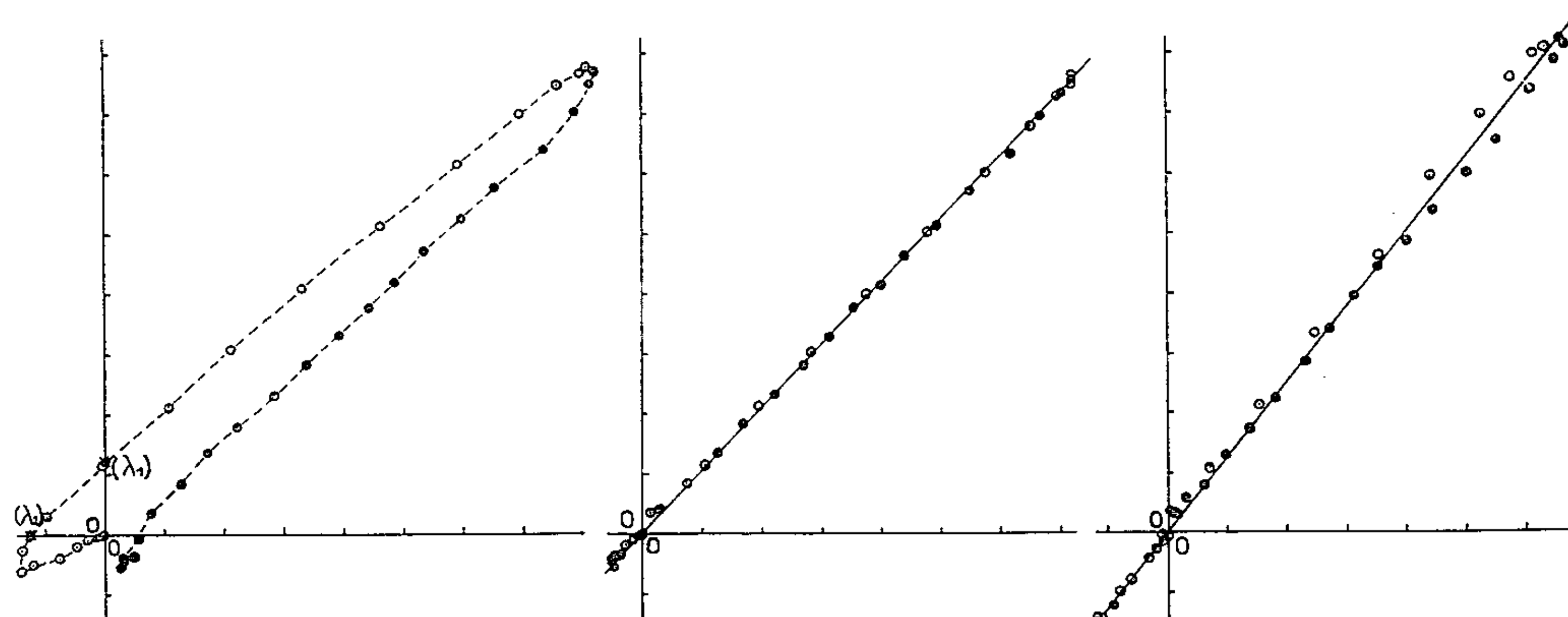


Fig. 3 *a*. Fig. 3 *b*. Fig. 4.

Fig. 3. — Comparaison des spectres différences pris entre 85 et 20° (*a*) et 85 et 61° (*b*) pour les solutions de composition approximative 1A/1U (en abscisse) et 1 A/2 U (en ordonnée). Les cercles pleins correspondent aux longueurs d'onde inférieures à 260 mμ, de 2 en 2 mμ.

Fig. 4. — Comparaison de deux spectres différences pour poly (A + U) : en ordonnées dans 0,5 M, en abscisses dans 0,03 M, Na^+. Les échelles sont arbitraires.

complexes pour lesquelles $\Delta\varepsilon = 0$. Ce sont ces longueurs d'onde qui ont été considérées dans une Note précédente ([6]), λ_1 et λ_2. Les résultats qui avaient été présentés sont d'ailleurs confirmés par la comparaison des spectres différences obtenus pour des solutions de composition approximative 1 A/1 U et 1 A/2 U, à 20 et 61° (*fig.* 3). Sur ce graphique, un point correspond à une longueur d'onde déterminée; ses coordonnées ont pour valeurs respectives les deux $\Delta\varepsilon$ à cette longueur d'onde. A 20°, les deux spectres différences n'ont pas la même forme, on n'obtient donc pas une droite dans cette représentation (*fig.* 3 *a*); au contraire, les deux spectres

différences pris entre 85 et 61° ont la même forme : la courbe est alors une droite passant par l'origine (*fig.* 3 *b*). En effet, nous avons le même complexe poly (A + U + U) dans les deux solutions à 61° : nous confirmons ainsi les résultats décrits antérieurement ([6]).

Spectre différence de poly (A + U). — Puisqu'il y a plusieurs possibilités de liaison entre l'adénine et l'uracile, et qu'au moins deux de ces possibilités sont effectivement réalisables, comme le démontre l'existence de poly (A + U + U), nous pouvons nous demander si la structure de ce que nous notons poly (A + U) est la même dans toutes les conditions, et en particulier dans des conditions telles que les modes de dissociation thermique de ce complexe soient différents. Comparons les spectres différences (entre 20° et une température supérieure aux températures de dissociations), pour poly (A + U), à deux concentrations salines (0,03 MNa^+ et 0,5 MNa^+). A 0,03 MNa^+, la dissociation est directe, dans le second cas elle passe par poly (A + U + U) ([6]). La figure 4 montre que ces deux spectres différences sont semblables, compte tenu de ce que les deux états de référence sont différents. Si l'on avait deux structures correspondant à deux types de liaison réalisés dans poly (A + U + U), on s'attendrait à trouver une différence plus grande entre ces deux spectres qu'entre l'un d'eux et celui qui caractérise (poly A + U + U) (*fig.* 3 *a*). Ceci tend donc à indiquer que la structure de poly (A + U) est la même dans les deux cas, bien qu'on ne puisse la déterminer par cette méthode. Cette étude des spectres différences a donc un double intérêt : elle fournit une caractérisation des complexes et peut aussi donner des suggestions sur leur structure.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

([1]) Ce travail, ainsi que ceux qui ont déjà été présentés, ([6]), a bénéficié de subventions de la Délégation générale à la Recherche scientifique, de l'American Heart Association, de la National Science Foundation et du U. S. Public Health Service.

([2]) Institut de Biologie physicochimique, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

([3]) Boursier de la Fondation Helen Hay Whitney, New York.

([4]) Frick Chemical Laboratory, Pinceton University, Princeton, N. J., U. S. A.

([5]) Abréviations : *cf.* ([6]).

([6]) J. Massoulié, R. Blake, L. Klotz et J. R. Fresco, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3105; J. Massoulié, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3392. Nous apprenons que des résultats similaires ont été obtenus par C. L. Stevens et G. Felsenfeld, *Biopolymers*, 2, 1964, p. 293.

([7]) G. Felsenfeld et G. Sandeen, *J. Mol. Biol.*, 5, 1962, p. 587; J. R. Fresco dans *Informational Macromolecules*, Academic Press Inc., 1963, p. 121; J. R. Fresco, L. C. Klotz et E. G. Richards, *Cold Spring Harbour Symp. Quant. Biol.*, 28, 1963, p. 83.

([8]) H. T. Miles et J. Frazier, *Biochem. Bioph. Res. Comm.*, 14, 1964, p. 21 et 129; C. C. Mc Donald, W. D. Philipps et S. Penmann, *Science*, 144, 1964, p. 1234.

([9]) W. Guschlbauer, E. G. Richards, K. Beurling, A. Adams et J. R. Fresco, *Biochemistry*, 1964 (sous presse).

([10]) *Cf.* R. F. Steiner et R. Beers dans *Polynucleotides*, Elsevier, 1961, p. 121.

([11]) H. T. Miles, *Proc. Natl. Acad. Sc. U. S.*, 51, 1964, p. 1104.

(*Institut de Biologie physicochimique,*
13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

BIOCHIMIE. — *Intervention d'intermédiaires phosphorylés dans la synthèse* in vivo *des triglycérides à partir d'α-monoglycérides dans la muqueuse intestinale de Rat.* Note (*) de MM. **Roger Paris** et **Guy Clément**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'étude de la radioactivité des lipides de la muqueuse au cours de l'absorption d'α-monopalmitine doublement marquée montre que leur acylation directe est peu importante et qu'ils donnent des triglycérides en passant par l'intermédiaire de composés phosphorylés, soit par hydrolyse et réutilisation du glycérol après phosphorylation, soit par phosphorylation directe en acides lysophosphatidiques.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions montré la rapidité d'absorption d'α-monopalmitine doublement marquée (glycérol ^{14}C et acide palmitique ^{3}H) et étudié la biosynthèse des triglycérides dans la muqueuse intestinale *in vivo*.

Rappelons que notre technique consiste à déposer et à laisser pendant 30 mn des constituants lipidiques dans un segment intestinal *in situ* chez un Rat dont la sécrétion pancréatique et biliaire a été dérivée à l'extérieur depuis 24 h; on introduit dans ce segment intestinal qui conserve toutes ses connexions nerveuses, sanguines et lymphatiques, 20 mg de lipides (α-monoglycérides doublement marqués acides oléique et palmitique) en quantité égales en moles, 1,5 ml de Ringer et 25 mg de sels biliaires. Pour les analyses, nous avons réuni les muqueuses de deux rats. Nos premiers résultats dans le cas de l'α-monopalmitine (glycérol ^{14}C et acides gras ^{3}H) avaient montré que dans la muqueuse le rapport isotopique $^{3}H/^{14}C$ allait croissant des monoglycérides aux diglycérides et triglycérides : il y avait donc acylation de l'α-monopalmitine par de l'acide palmitique marqué. Celui-ci ne pouvant provenir que de l'hydrolyse d'une partie de la monopalmitine marquée, nos expériences apportaient une nouvelle preuve de l'existence d'une monoglycéride lipase dans la muqueuse et montraient que cette enzyme était active *in vivo* sur l'α-monopalmitine.

La biosynthèse de triglycérides à partir d'α-monoglycérides pouvait très bien s'expliquer par acylation directe selon Clark et Hübscher ([2]). Toutefois, comme nous avions observé simultanément dans ce travail que les acides phosphatidiques étaient fortement radioactifs et présentaient un rapport $^{3}H/^{14}C$ intermédiaire entre celui des monoglycérides et celui des diglycérides, l'existence d'un composé phosphorylé intervenant dans la synthèse des triglycérides à partir d'α-monoglycérides était vraisemblable.

Pour éclaircir ce point, nous avons donc répété l'expérience avec de l'α-monopalmitine (glycérol 1-^{14}C, 1 μCi et acide palmitique 9-10 ^{3}H, 3,6 μCi) mais en séparant les divers phospholipides de façon à obtenir notamment des acides phosphatidiques et lysophosphatidiques aussi purs que possible en ayant recours à des chromatographies combinées sur

colonne et sur couches minces selon Clément et di Costanzo [3]. Par cette méthode, les acides lysophosphatidiques sont élués avec les phosphatidyléthanolamines. Pour les séparer, nous avons effectué une chromatographie bidimensionnelle sur couches minces [premier éluant : $CHCl_3$—MeOH—H_2O, 65/25/4, v/v, deuxième éluant selon Abramson et Blecher [4]]. L'efficacité de la méthode a été testée à l'aide d'un acide lysophosphatidique synthétisé par nous-mêmes selon Pieringer et Hokin [5].

TABLEAU I.

Radioactivité des fractions lipidiques de la muqueuse au cours de l'absorption d'α-monopalmitine doublement marquée.

	α-MG substrat.	MG.	DG.	TG.	AGL.	AP.	ALP.	PE.	PS.	PC.	LL, LC, SG.
% activité ^3H dans les constituants lipidiques de la muqueuse	–	48	10	27	5	9	–	–	1	–	–
% activité ^3H des différents PL par rapport au PL totaux...	–	–	–	–	–	95,6	0,9	1,7	0,2	1,3	0,3
$\frac{^3H}{^{14}C}$	3,6	3,9	4,6	6,0	–	4,5	3,2	0,3	1,2	1,9	0,9

MG, monoglycéride; DG, diglycéride; TG, triglycéride; AGL, acide gras libre; AP, acide phosphatidique; ALP, acide lysophosphatidique; PE, phosphatidyléthanolamine; PS, phosphatidylsérine; PC, phosphatidylcholine; LL, lysolécithine; LC, lysocéphaline; SG, sphingomyéline; PL, phospholipides.

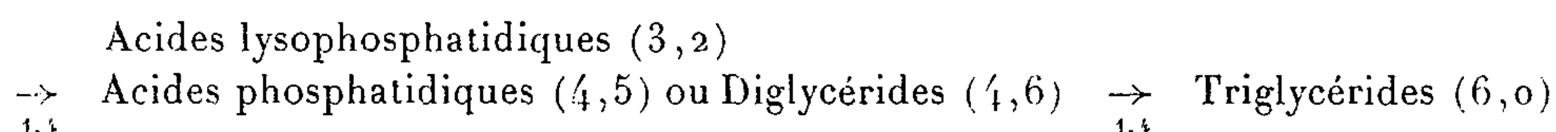
Résultats et discussion. — On voit tout d'abord (tableau I) la très forte radioactivité (^3H) présentée par les monoglycérides, ce qui se comprend puisque c'est le constituant marqué qui a été déposé dans l'anse intestinale; il a donc été très bien absorbé (5 % de l'activité initiale).

Mis à part les monoglycérides, les fractions les plus actives sont, par ordre croissant : acides gras libres, acides phosphatidiques, diglycérides et triglycérides. Les autres phospholipides, bien que certains soient présents à des taux importants dans la muqueuse ne sont que très faiblement marqués.

Si l'on considère maintenant les rapports $^3H/^{14}C$, on retrouve le fait que nous avions déjà observé, à savoir que les monoglycérides de la muqueuse ont un rapport légèrement supérieur à ceux déposés initialement dans l'anse; cette augmentation peut s'expliquer par la présence simultanée d'α-monopalmitine absorbée sans hydrolyse et de monoglycérides formés à partir d'acides gras (dont une partie seulement est du palmitique marqué) et de glycérol ^{14}C dont la dilution par du glycérol endogène est plus importante que pour les acides gras. Rappelons que ces derniers sont dilués par des acides oléique et palmitique non marqués déposés dans l'anse avec l'α-monopalmitine.

Le rapport $^3H/^{14}C$ croît dans l'ordre suivant : monoglycérides, diglycérides-acides phosphatidiques, triglycérides (3,9; 4,5-4,6; 6,0 respectivement). On voit en outre que les acides lysophosphatidiques ont un rapport $^3H/^{14}C$ légèrement inférieur à celui des monoglycérides. Il est

remarquable de noter que la valeur du rapport croît de la même quantité (1,4) à chaque acylation :



Acides lysophosphatidiques (3,2) $\underset{1,4}{\rightarrow}$ Acides phosphatidiques (4,5) ou Diglycérides (4,6) $\underset{1,4}{\rightarrow}$ Triglycérides (6,0)

Comme le glycérol ne peut être dilué à partir du moment où il est estérifié, cette valeur de 1,4 donne la mesure de l'activité du « pool » des acides gras libres de la muqueuse.

Par ailleurs, comme l'activité spécifique des acides phosphatidiques 50 000 dpm/mg) est plus élevée que celle des diglécyrides (40 000 dpm/mg) ces derniers ne doivent pas être les précurseurs des acides phosphatidiques; nous pensons donc que les acides lysophosphatidiques pourraient être des intermédiaires dans les réactions qui conduisent à la synthèse des triglycérides à partir d'α-monoglycérides, *via* les acides lysophosphatidiques et diglycérides. Dans cette expérience, nous n'avons pas pu déterminer l'activité spécifique des acides lysophosphatidiques; elle doit cependant être très élevée étant donné l'activité notable qu'ils présentent tout en étant à l'état de traces invisibles sur les chromatoplaques. Nous nous sommes assurés par une expérience témoin qu'il ne s'agissait pas d'une dégradation des acides phosphatidiques au cours des diverses manipulations : si l'on ajoute, à des phospholipides non radioactifs de muqueuse, un acide phosphatidique marqué et qu'on répète toutes les manipulations, on constate que l'activité au niveau des acides lysophosphatidiques n'égale même pas 0,2 % de celle des acides phosphatidiques.

Deux hypothèses peuvent expliquer la formation des acides lysophosphatidiques à partir des α-monoglycérides :

— ou bien les α-monoglycérides sont hydrolysés en totalité dans la muqueuse comme le suggèrent Mattson et Volpenhein ([6]) et le glycérol est réutilisé après phosphorylation pour la synthèse des triglycérides selon la voie classique ([7]);

— ou bien les α-monoglycérides sont directement phosphorylés en acides lysophosphatidiques comme cela a été montré pour le foie et le cerveau [([8]), ([5])].

Il est vraisemblable que l'acylation directe des α-monoglycérides est peu importante : d'une part les expériences de Ailhaud et coll. ([9]) et de Mattson et Volpenhein ([6]) ne sont pas en faveur de ce mécanisme dans le cas des α-monoglycérides et d'autre part, d'après nos résultats, si l'on considère le rapport $^{3}H/^{14}C$ des monoglycérides de la muqueuse (3,9) et l'activité du « pool » des acides gras libres, on devrait avoir pour les diglycérides formés par cette voie un rapport égal à $3{,}9 + 1{,}4 = 5{,}3$. Or, les diglycérides de la muqueuse ont un rapport nettement inférieur.

En conclusion, si l'on semble admettre actuellement que parmi les produits de l'hydrolyse digestive des triglycérides, les β-monoglycérides doivent être acylés directement, nos résultats montrent que les α-mono-

glycérides donnent des triglycérides en passant par l'intermédiaire de composés phosphorylés, soit par hydrolyse et réutilisation du glycérol après phosphorylation, soit par phosphorylation directe en acides lysophosphatidiques. Seules des expériences complémentaires permettront de déterminer le mode de phosphorylation.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) G. Clément et R. Paris, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6006.
(2) B. Clark et G. Hübscher, *Biochim. Biophys. Acta*, 46, 1961, p. 479.
(3) J. Clément et G. di Costanzo, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 127.
(4) D. Abramson et M. Flecher, *J. Lipid Res.*, 5, 1964, p. 628.
(5) R. A. Pieringer et L. E. Hokin, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 653.
(6) F. H. Mattson et R. A. Volpenhein, *J. Biol. Chem.*, 239, 1964, p. 2772.
(7) S. B. Weiss et E. P. Kennedy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3550.
(8) R. A. Pieringer et L. E. Hokin, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 659.
(9) G. Ailhaud, D. Samuel, M. Lazdunski et P. Desnuelle, *Biochim. Biophys. Acta*, 84, 1964, p. 643.

(Laboratoire de Physiologie animale, Faculté des Sciences, Dijon, Côte-d'Or.)

EMBRYOLOGIE CHIMIQUE. — *Activation* in vitro *des ribosomes des œufs vierges d'Oursin.* Note (*) de Mlle RACHELE MAGGIO, M. ALBERTO MONROY, Mlles ANNA MARIA RINALDI et MARIA LETIZIA VITTORELLI, présentée par M. Étienne Wolff.

Les ribosomes des œufs vierges d'Oursin, normalement incapables d'incorporer les acides aminés dans les protéines, acquièrent cette capacité après traitement par la trypsine. La signification de ce résultat est discutée en relation avec l'activation de la synthèse des protéines dans l'œuf lors de la fécondation.

L'activation de la synthèse des protéines qui a lieu lors de la fécondation, semble dépendre en premier lieu d'un changement se passant au niveau des ribosomes. L'observation, suivant laquelle les ribosomes des œufs vierges d'Oursin, qui *in vitro* sont incapables d'incorporer des acides aminés dans les protéines, incorporent la phénylalanine en présence de poly-U [(1), (2)], avait fait avancer l'hypothèse que l'œuf vierge manque de RNA messager, tandis que les ribosomes sont normaux. Les observations suivantes plaident contre cette interprétation : 1° Des œufs fécondés en présence d'actinomycine D se développent normalement jusqu'au stade blastula et leur capacité d'incorporer des acides aminés dans les protéines n'est guère diminuée (3); 2° Dans des fragments anuclées d'œufs d'Oursin obtenus par centrifugation et activés parthénogénétiquement par l'acide butyrique, la synthèse des protéines est activée tout à fait comme dans des œufs normaux [(4), (5)]; 3° Le RNA extrait d'œufs vierges stimule *in vitro* l'incorporation d'acide aminés dans les protéines par des ribosomes de foie de Rat (6). Dans ces mêmes expériences on avait aussi confirmé l'observation de Brachet et coll. (7) que les ribosomes des œufs vierges ne sont stimulés ni par le RNA extrait des œufs vierges, ni par celui extrait d'embryons (gastrulas) ou de noyaux de foie de Rat. Les ribosomes d'embryon d'Oursin, d'autre part, sont bien stimulés dans les mêmes conditions. Ces observations nous avaient amenés à conclure que les ribosomes des œufs vierges ont un défaut structural qui empêche son interaction avec le RNA messager.

On a donc essayé de lever l'inhibition des ribosomes des œufs vierges pour se renseigner indirectement sur les causes de leur inertie. Les résultats qui font l'objet de cette Note montrent que les ribosomes des œufs vierges sont activés par un traitement à la trypsine. Nous avons été amenés à essayer l'effet des enzymes protéolytiques à la suite des observations de Lundblad (8) sur l'apparition d'une activité protéasique transitoire dans les œufs d'Oursin immédiatement après la fécondation.

Méthodes. — Nos observations ont porté sur les ribosomes d'œufs vierges et d'embryons de *Paracentrotus lividus.* L'incubation a toujours été faite en présence du surnageant de foie de Rat (surnageant après centrifu-

gation des homogénats à 105,000 g pendant 1 h). La technique suivie est la même que celle décrite par Maggio et coll. ([6]). Pour le traitement avec la trypsine, les ribosomes étaient en suspension dans un tampon Tris 0,05 M pH 7,6 enrichi de KCl 0,25 M et d'acétate de Mg^{2+} 0,004 M contenant de la trypsine cristallisée (Worthington) 100-200 μg/ml, et incubés pendant 30 mn à 30°C. A la fin de l'incubation les ribosomes étaient lavés par centrifugation à 105,000 g pendant 60 mn à travers du saccharose 0,15 M dans le tampon. Le culot était utilisé pour l'expérience.

TABLEAU.

Stimulation de l'incorporation d'acides aminés par des ribosomes d'œufs vierges d'Oursin à la suite d'un traitement à la trypsine.

1 mg de poly-U ou RNA a été ajouté dans le mélange de réaction.
AA-C^{14}, mélange d'acides aminés ^{14}C.

Origine des ribosomes.	Acide aminé utilisé.	Addition.	C. P. M. par milligramme de protéines ribosomiales. Contrôles.	Traités.
OEufs vierges.....	Phénylalanine ^{14}C	–	0	122
		Poly-U	270	340
OEufs vierges.....	Phénylalanine	–	0	72
		Poly-U	360	2 200
	AA-C^{14}	–	25	260
		RNA-blastula	0	475
Gastrula.........	Phénylalanine	–	500	163
		Poly-U	785	590

Résultats. — Les résultats, dont trois expériences sont indiquées dans le tableau, montrent qu'à la suite du traitement à la trypsine, les ribosomes des œufs vierges : *a.* deviennent capables d'incorporer des acides aminés dans les protéines sans addition de RNA ou de poly-U; *b.* ils sont stimulés par du RNA d'embryons et d'œufs vierges tandis que les ribosomes non traités ne le sont pas; *c.* la stimulation par le poly-U est augmentée d'une manière assez importante. Les ribosomes d'embryons, d'autre part, perdent beaucoup de leur capacité d'incorporation à la suite du traitement. Dans un travail précédent on avait essayé de localiser dans l'œuf vierge, la fraction de RNA stimulante de l'incorporation et l'on avait trouvé qu'elle sédimente avec la fraction ribosomiale ([6]). On peut donc envisager l'hypothèse suivante. Au cours de la maturation de l'œuf, le RNA messager produit par le noyau atteint les ribosomes et s'attache sous une forme conjuguée à une protéine qui empêche, soit son fonctionnement, soit l'interaction des ribosomes avec des RNA messagers exogènes. La possibilité d'interaction avec le poly-U peut être expliquée par la plus forte affinité de liaison des polynucléotides synthétiques ([9]). La trypsine

détruirait la protéine protectrice et permettrait donc, soit au messager de fonctionner, soit à des messagers exogènes de s'attacher aux ribosomes. Nos expériences ne donnent pas de réponse au problème de savoir si la protéine protectrice s'attache au messager après qu'il ait atteint les ribosomes ou lorsque le messager quitte le noyau. Nous n'apportons pas non plus d'explication au problème des causes de la diminution de l'activité des ribosomes des embryons à la suite du traitement par la trypsine.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) M. NEMER, *Biochim. Biophys. Res. Comm.*, 8, 1962, p. 511-515.
(2) F. H. WILT et T. HULTIN, *Biochim. Biophys. Res. Comm.*, 9, 1962, p. 313-317.
(3) P. R. GROSS et G. H. COUSINEAU, *Biochim. Biophys. Res. Comm.*, 10, 1963, p. 321-326; *Expt. Cell. Res.*, 33, 1964, p. 368-395.
(4) J. BRACHET, A. FICQ et R. TENCER, *Expt. Cell. Res.*, 32, 1963, p. 168-170.
(5) P. C. DENNY et A. TYLER, *Biochim. Biophys. Res. Comm.*, 14, 1964, p. 245-249.
(6) R. MAGGIO, M. L. VITTORELLI, A. M. RINALDI et A. MONROY, *Biochim. Biophys, Res. Comm.*, 15, 1964, p. 436-441.
(7) J. BRACHET, M. DECROLY, A. FICQ et J. QUERTIER, *Biochim. Biophys. Acta*, 72, 1963, p. 660-662.
(8) G. LUNDBLAD, *Nature*, 163, 1949, p. 643; *Expt. Cell. Res.*, 1, 1950, p. 264-271.
(9) T. OKAMOTO et M. TAKANAMI, *Biochim. Biophys. Acta*, 76, 1963, p. 266-274.

(*Laboratoire d'Anatomie comparée de l'Université de Palermo, Italie.*
et *Unité d'Embryologie moléculaire*
du Consiglio Nazionale delle Ricerche.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence du pH et de la concentration saline sur la solubilité des protéines du sérum humain dans l'acide phytique* 0,01 N. Note (*) de MM. **Jean-Émile Courtois**, **Raymond Havez**, **Jean Agneray** et **Gérard Biserte**, présentée par M. René Fabre.

La composition du filtrat phytique du sérum humain obtenu pour une dilution finale du sérum au 1/10 et une concentration en acide phytique de 0,01 N est directement influencée par la concentration saline du milieu ainsi que par le pH retenu pour la défécation. En milieu isotonique les γ_A-globulines et γ_G-globulines représentent les composants majeurs du filtrat phytique obtenu à pH 2,10. En milieu demi-isotonique les γ_G-globulines sont précipitées.

Les travaux de Courtois, Barré et Wormser [1] ont démontré que l'acide phytique à pH voisin de 2 précipitait de nombreuses protéines. Différents facteurs peuvent influencer cette préparation. Wormser [2] précipite la sérumalbumine humaine par l'acide phytique entre pH 4,7 et 2,05, la teneur en phosphore du précipité étant maximale entre pH 3,0 et 2,05, diminuant de pH 3,0 à pH 4,7. Labat [3] étudie l'influence de la force ionique sur la précipitation et montre que, pour certaines concentrations en chlorure de sodium, la précipitation des protéines est inhibée. Ces résultats nous ont amenés à préciser les variations de composition du filtrat phytique du sérum humain selon le pH et la concentration saline utilisée pour la défécation.

L'acide phytique est préparé à partir d'une solution de phytate de sodium à 150 g/l par passage de cette solution sur une colonne de Dowex 50 X 12 (forme H^+, 400-600 mesh). L'éluat est recueilli dès l'apparition d'une réaction franchement acide (pH inférieur à 2,0). Cette solution d'acide phytique débarrassée de sodium est titrée à l'aide d'une solution de soude N.

Dans une première série d'expériences la défécation est réalisée avec une dilution finale du sérum au 1/10 et une concentration finale en acide phytique de 0,01 N, le pH du mélange étant toujours ajusté à la valeur de 2,10. Une préparation est ainsi faite en milieu isotonique (solution de NaCl à 9 °/oo), une seconde en milieu demi-isotonique, une troisième à partir du sérum dilué totalement désionisé et débarrassé des euglobulines par centrifugation. L'extrait phytique est préparé par filtration du mélange après 1 h de contact à 4°C suivie d'une neutralisation, d'une dialyse et d'une lyophilisation. La composition de l'extrait obtenu à partir d'un milieu demi-isotonique a été précisée. Nous identifions par électrophorèse en gel d'amidon de pH 8,9 et immunoélectrophorèse, la préalbumine riche en tryptophanne, l'orosomucoïde, l'α_1-antitrypsine, l'α_{1X}-glycoprotéine, l'α_{2HS}-glucoprotéine, l'α_2-neuraminoglycoprotéine, le séromucoïde β_1, la β_2-glycoprotéine et la γ_A-globuline. En milieu isotonique le filtrat phytique renferme comme composants majeurs le groupe des γ_A

et γ_G-globulines. En milieu désionisé la préalbumine et les glycoprotéines solubles dans l'acide phytique sont toujours caractérisées, mais les γ_A et γ_G-globulines sont absentes. Seuls le séromucoïde β_1 et la β_2-glycoprotéine occupent la zone β des diagrammes électrophorétiques. Ces filtrats phytiques obtenus en milieu désionisé à pH 2,10 renferment comme composants majeurs l'orosomucoïde et la préalbumine.

Dans une seconde série d'expériences en milieu demi-isotonique avec une dilution finale du sérum au 1/10 et une concentration finale 0,01 N en acide phytique, nous avons fait varier le pH de 1,5 à 4,5. Les modifications de composition portent cette fois sur la présence de sérumalbumine et de sidérophiline identifiées dans les filtrats phytiques obtenus à pH 3,0, 4,0 et 4,5. Pour des pH de 4,0 ou supérieurs à 4,0 la sérumalbumine devient le composant majeur du filtrat phytique. Pour des pH variant de 2,0 à 2,5 la sérumalbumine et la sidérophiline ne sont plus caractérisées et la composition des extraits obtenus est sensiblement constante. Elle correspond à celle définie ci-dessus. L'abaissement du pH à la valeur de 1,5 augmente progressivement la concentration relative de l'orosomucoïde et des α_2-glycoprotéines, tandis que les γ_A-globulines disparaissent. En électrophorèse à pH 3,9 le filtrat phytique préparé à pH 1,5 contient une fraction majeure et homogène d'orosomucoïde révélable par le réactif de Schiff après oxydation periodique, dans la partie anodique du diagramme. D'autres glycoprotéines de point isoélectrique voisin de 4 sont également caractérisées. En milieu très acide, seules les glycoprotéines de point isoélectrique voisin ou inférieur à 4,0 sont donc solubles dans l'acide phytique 0,01 N.

Ces résultats démontrent la nécessité d'une standardisation rigoureuse des conditions de précipitation utilisées pour la préparation des filtrats phytiques du sérum humain.

(*) Séance du 4 janvier 1965.

(1) R. Barré, J. E. Courtois et G. Wormser, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 36, 1954, p. 455.

(2) G. Wormser, *Thèse Doct. Univ.*, Paris, 1955.

(3) J. Labat, *Thèse Doct. État, Pharmacie*, Paris, 1961.

(*Laboratoires de Biochimie
de la Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie,
place de Verdun, Lille
et de la Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Caractère adaptatif du cycle des pentoses chez* Acetobacter xylinum. Note (*) de M. **Paul Prieur**, présentée par M. Jean Roche.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que l'équipement enzymatique de *Acetobacter xylinum* était différent selon que cette bactérie avait utilisé le fructose ou le glucose comme source de carbone au cours de la croissance. Ce travail avait porté sur les principales enzymes de la voie Embden-Meyerhof et de la voie des uronates. Nous étudions ici le cycle des pentoses.

Les conditions de culture du microorganisme ainsi que celles de la préparation des extraits bactériens ont été décrites précédemment ([1]).

Les résultats d'expériences d'oxydation du ribose-5-phosphate catalysée par les extraits de cellules ayant proliféré à l'aide de fructose (extrait « F ») ou de glucose (extrait « G ») sont consignés dans le tableau I. On remarque que seul l'extrait « F » oxyde le R-5-P ([2]) et que cette réaction s'effectue avec formation de trioses-phosphates et de fructose-1.6-diphosphate. Ce dernier composé provient de la condensation de deux molécules de trioses-phosphates ainsi que le prouvent les résultats de l'expérience effectuée en présence d'hydrazine. Ces faits sont en accord avec nos expériences précédentes ([1]) montrant que ce corps ne peut provenir de la phosphorylation du F-6-P par suite de l'absence d'activité de la 6-phosphofructokinase dans l'extrait « F ».

L'oxydation du pentose phosphate par l'extrait « F » conduit également à la formation d'heptoses dont la mise en évidence a été effectuée par la méthode de Dische ([6]). Cette méthode permet aussi de déceler la présence d'hexoses. Le tableau II montre les résultats obtenus : formation d'heptoses et augmentation de la quantité d'hexoses présents, cette dernière observation confirmant ce que nous avons montré au sujet de la formation d'hexose diphosphate (tableau I). La formation d'heptoses observée ne

Tableau I.

Oxydation du ribose-5-phosphate par les extraits « F » *et* « G ».

	Extrait « F ».	Extrait « F » + hydrazine.	Extrait « G ».
QO_2-protéines R-5-P	12,1	6,14	< 0,02
Micromoles de F-1.6-P formé	2,03	0,20	–
Micromoles de DHAP formé	1,50	2,24 (*)	–
Micromoles de glyc.-3-P formé	0,08		–

Conditions expérimentales : Warburg. Air. 30°C. Durée de l'expérience : 1 h. Tampon phosphate de potassium pH 6,5 : 0,1 M; chlorure de magnésium : 0,01 M; thiamine pyrophosphate : 0,002 M; DPN : 0,002 M; TPN : 0,002 M; R-5-P de sodium : 0,01 M; hydrazine neutre : 0,056 M; extrait « F » ou « G » : 5 mg de protéines par essai. Potasse à 28 % (logement central) : 0,2 ml. F-1.6-P dosé par la méthode de Slater ([3]); DHAP et Glyc.-3-P dosés par la méthode enzymatique de Racker ([4]).

(*) Trioses dosés chimiquement par la méthode de Sibley et Lehninger ([5]).

peut être due qu'à la transcétolase qui agit sur les corps en C_5 selon la réaction suivante : R-5-P + xyl.-5-P ⇌ glyc.-3-P + séd.-7-P. De plus, elle prouve que l'interconversion : R-5-P ⇌ Rib.-5-P ⇌ xyl.-5-P nécessaire à la réaction transcétolasique est catalysée par l'extrait « F ».

La transaldolase constitue, avec la transcétolase, l'une des enzymes les plus caractéristiques du cycle des pentoses. Elle utilise le séd.-7-P comme substrat dans la réaction : séd.-7-P + glyc.-3-P ⇌ F-6-P + tétrose-4-P. Nous avons donc cherché à mettre son activité en évidence dans l'extrait « F » en utilisant comme substrats d'une nouvelle incubation les liquides déprotéinisés, « surnageants » d'expériences identiques à celle du tableau II. Nous démontrons ainsi, par la même expérience, l'activité

TABLEAU II.

Caractérisation des heptoses et des hexoses par la méthode de Dische (6).

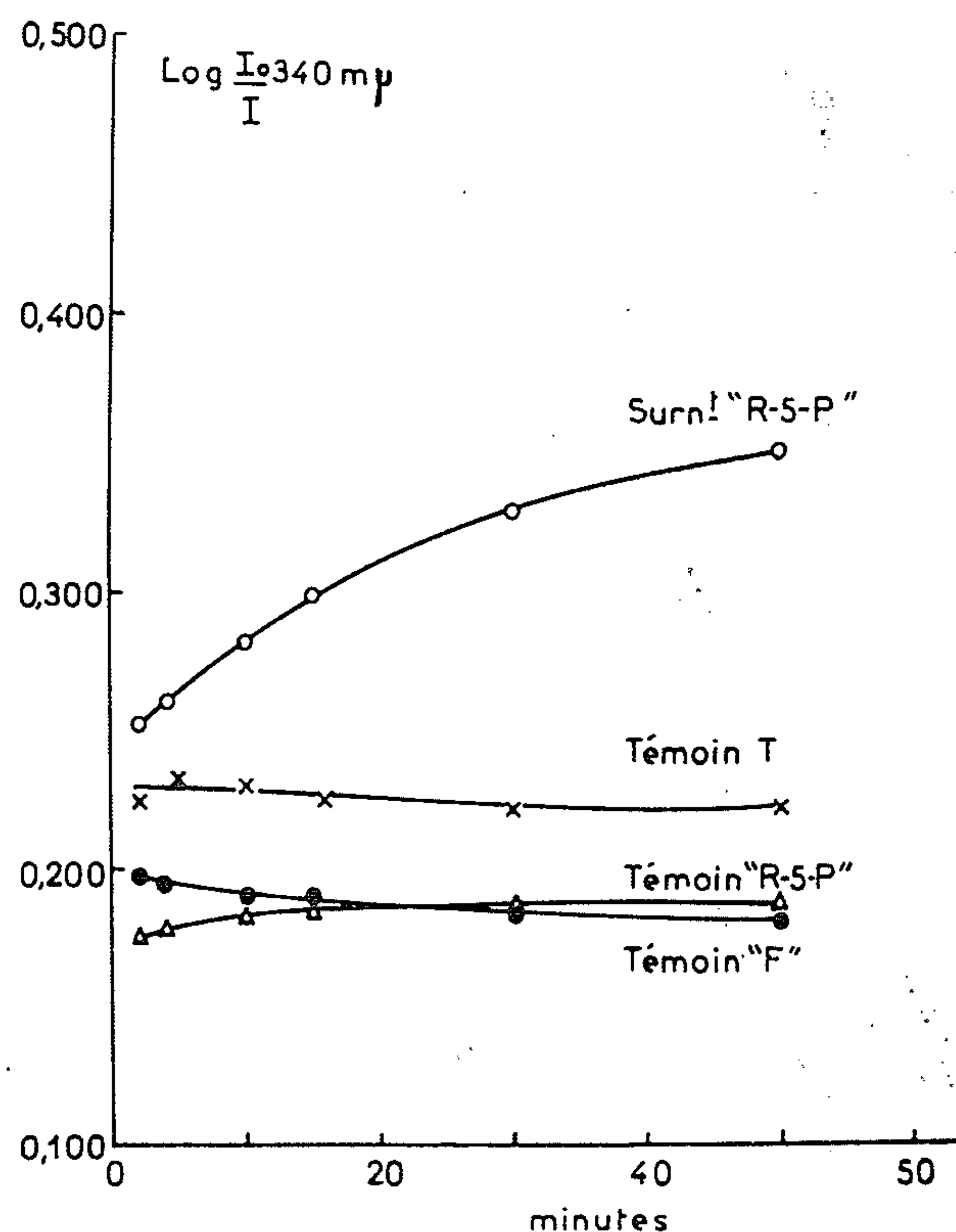
	Heptoses (D_{510}-$D_{530\,m\mu}$) × 1000.	Hexoses (D_{415}-$D_{380\,m\mu}$) × 1000.
Témoin	0,00	150
R-5-P	100	275

Conditions expérimentales : Identiques à celles du tableau I.
Les différences de densité optique données ci-dessus sont proportionnelles à la quantité de composés glucidiques en C_6 et en C_7 présents.

de la transaldolase dans l'extrait et la présence de séd.-7-P comme composant principal des corps en C_7 déjà décelés. La triose-phosphate isomérase purifiée est destinée à fournir la glyc.-3-P nécessaire à la réaction, par isomérisation de la DHAP présente dans les « surnageants » d'incubation du R-5-P. Le F-6-P formé est dosé par la méthode de Horecker et Wood (7). La complexité de ce mélange réactionnel nous a imposé la vérification de l'absence de réduction du TPN dans trois essais-témoins : « témoin F » qui renferme tous les réactifs mais aucun « surnageant »; « témoin T » qui renferme le « surnageant-témoin »; « témoin R-5-P » qui est incubé avec le « surnageant R-5-P » mais sans extrait « F ». On voit que la réduction du TPN ne s'effectue qu'en présence du « surnageant R-5-P » et de tous les réactifs, ce qui prouve à la fois la présence de séd.-7-P dans le seul « surnageant R-5-P » et l'activité de la transaldolase dans l'extrait « F ».

Trois autres enzymes sont nécessaires au fonctionnement du cycle étudié : la G-6-P déshydrogénase, la 6-phosphogluconique déshydrogénase et la phosphohexose isomérase. Nous avons effectué les tests de réduction du DPN et du TPN selon la méthode de Kornberg et Horecker (8) pour rechercher la première enzyme et de Horecker et Smyrniotis (9) pour la seconde, l'activité de l'isomérase étant mesurée selon la méthode de Lohmann (10). L'extrait « F » renferme une G-6-P déshydrogénase spécifique du TPN (A. S. = 2,00) ainsi qu'une 6-phosphogluconique déshydrogénase spécifique du DPN (A. S. = 1,16) et une phosphohexose isomérase

(A. S. = 0,67). Ainsi, l'extrait de bactéries ayant proliféré à l'aide de fructose possède toutes les enzymes et catalyse toutes les réactions caractéristiques du cycle des pentoses. Celui-ci constitue, pour les bactéries de type « F », et en l'absence de toute possibilité de dégradation par la voie Embden-Meyerhof due au défaut d'activité de la phosphofructokinase ([1]), la voie principale du métabolisme glucidique.



Courbes d'activité de la transaldolase de « F ».
(Réduction du TPN.)

Conditions expérimentales pour un volume de 3 ml : Tampon tris pH 7,4 : 300 μmoles; Cl_2Mg : 10 μmoles; TPN : 1 μmole; « surnageant » : 0,5 ml; phosphohexose isomérase purifiée « Boehringer » : 50 μg; triose phosphate isomérase purifiée « Boehringer : 20 μg; G-6-P déshydrogénase purifiée « Sigma » : 0,25 unité; extrait « F » : 0,8 mg protéines. La réduction du TPN rend compte de la formation de F-6-P, ce corps étant isomérisé en G-6-P par la phosphohexose isomérase puis dosé par la G-6-P déshydrogénase.

Nous avons vu que l'extrait « G » s'avère incapable d'oxyder le ribose-5-phosphate. De plus, il nous a été impossible de mettre en évidence dans cet extrait une activité appréciable des deux déshydrogénases du G-6-P et du 6-P. G. : les activités spécifiques sont respectivement de 0,04 pour la première et de moins de 0,01 pour la seconde déshydrogénase. La phosphohexose isomérase, par contre, présente une activité spécifique de 1,1. Dans de telles conditions, il est évident que le cycle des pentoses ne peut fonctionner dans l'extrait « G ».

Il apparaît, par conséquent, que selon la source de carbone utilisée au cours de la croissance, les cellules de notre souche d'*Acetobacter xylinum* sont ou non en mesure d'utiliser les réactions du cycle des pentoses pour la transformation des glucides.

(*) Séance du 18 janvier 1965.

(1) P. Prieur, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5660.

(2) *Abréviations employées :* R-5-P, ribose-5-phosphate; Rib.-5-P, ribulose-5-phosphate; xyl.-5-P, xylulose-5-phosphate; glyc.-3-P, glycéraldéhyde-3-phosphate; DHAP, dihydroxyacétone phosphate; F-6-P, fructose-6-phosphate; 6-P. G., 6-phosphogluconate; G-6-P glucose-6-phosphate; F-1.6-P, fructose-1.6-diphosphate; Séd.-7-P, sédoheptulose-7-phosphate; DPN et TPN, di-et tri-phosphopyridine nucléotide; A. S., activité spécifique.

(3) E. C. Slater, *Biochem. J.*, 53, 1953, p. 157.

(4) E. Racker, *Methods in Enzymology* (S. P. Colowick et N. O. Kaplan Eds, Academic Press. Inc., New-York), 3, 1957, p. 293.

(5) J. A. Sibley et A. L. Lehninger, *J. Biol. Chem.*, 177, 1949, p. 859.

(6) Z. Dische, *J. Biol. Chem.* 204, 1953, p. 983.

(7) B. L. Horecker et W. A. Wood, *Methods in Enzymology*, 3, 1957, p. 153.

(8) A. Kornberg et B. Horecker, *Methods in Enzymology*, 1, 1955, p. 323.

(9) B. Horecker et P. Z. Smyrniotis, *Methods in Enzymology*, 1, 1955, p. 323.

(10) K. Lohmann, *Biochem. Z.*, 262, 1933, p. 137.

(*Service de Biochimie B, Institut de Biologie physicochimique, 13, rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Synthèse stéréospécifique d'un dérivé mono-N-acylé de l'acide* méso-α, *α'-diaminopimélique* (1). Note (*) de Mme **Claude Nicot** et M. **Évanghelos Bricas**, présentée par M. Jean Roche.

Obtention d'un dérivé mono-carbobenzoxylé du peptide *méso*-α, α'-diaminopimélyl-(D)-L-alanine (2) en présence de cuivre, l'acylation se faisant uniquement sur la fonction amine en α du carbone de configuration L du *méso*-DAP.

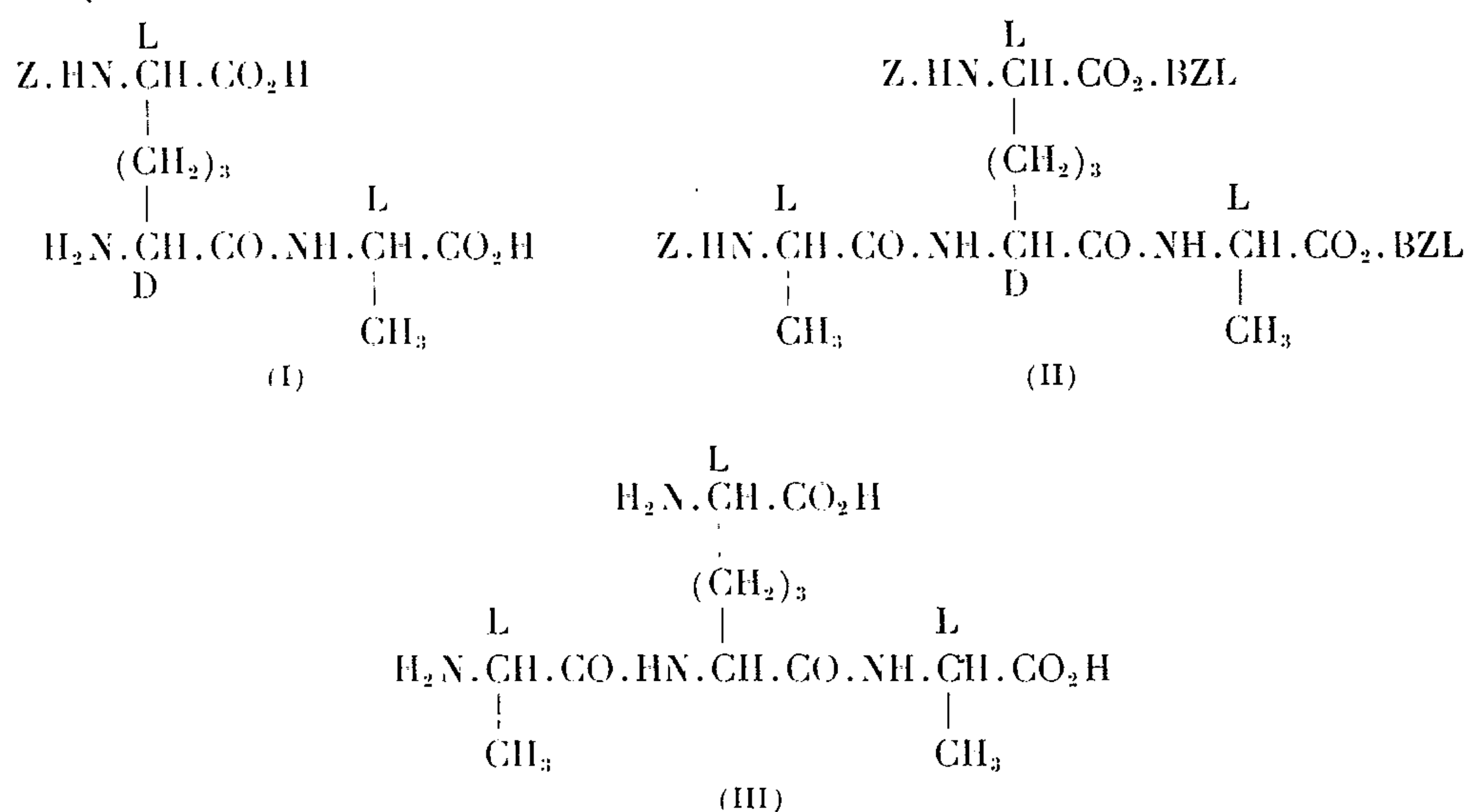
Dans nos précédentes Communications, nous avons décrit l'obtention de différents peptides non symétriques de l'acide α, *α'-méso*-diaminopimélique (*méso*-DAP). Ces peptides ont été préparés par l'action stéréospécifique d'enzymes protéolytiques [(3), (4)] sur des peptides symétriques du *méso*-DAP dont nous avions fait la synthèse [(5), (6)], cette méthode est basée sur le fait que seules les liaisons peptidiques entre deux acides aminés de configuration L (liaisons L-L) sont hydrolysées par ces enzymes, les liaisons L-D et D-L restant intactes dans ces conditions. De cette façon, nous ne pouvons pas obtenir des peptides non symétriques de toutes les structures possibles et, en particulier, ceux dont la liaison peptidique avec le *méso*-DAP est en α du carbone L de cet acide aminé. D'autre part, les peptides non symétriques que l'on peut préparer par cette méthode (liaison peptidique en α du carbone D du *méso*-DAP), ne peuvent pas comporter une molécule de *méso*-DAP liée directement à un acide aminé de configuration D. Pour obtenir des peptides non symétriques de structure et de configuration variées, il est nécessaire d'avoir des dérivés du *méso*-DAP dont une des fonctions carboxyles (8) ou une des fonctions amines soit protégée temporairement; ceci permet d'introduire ensuite sur la fonction carboxyle ou amine restée libre un acide aminé ou un peptide de structure et de configuration voulues. Dans la présente communication, nous décrivons l'obtention d'un dérivé du *méso*-DAP dont une seule des fonctions amines est protégée.

Nous avons constaté que, dans certaines conditions, le cuivre chélate le NH_2 en α d'un carboxyle impliqué dans une liaison peptidique de préférence au NH_2 en α d'un carboxyle libre. C'est ainsi qu'à pH 11,5 en présence de 0,7 équivalent de cuivre, nous avons chélaté sélectivement la liaison peptidique du peptide *méso*-DAP (D)-L-Ala; à ce même pH, la carbobenzoxylation de ce chélate par un grand excès de chlorure de carbobenzoxy nous donne le dérivé mono-carbobenzoxylé (mono-Z) sur le carbone L [dérivé (I)].

La structure du dérivé (I) a pu être prouvée de différentes manières. Nous avons montré que les deux dérivés isomères mono-Z du *méso*-DAP (D)-L-Ala obtenus par carbobenzoxylation en absence de cuivre, se séparent par électrophorèse sur papier à pH 3,6. Dans les mêmes conditions, après carbobenzoxylation en présence de cuivre nous n'avons mis en

évidence qu'un seul dérivé mono-Z. La position de ce groupement Z a pu être déterminée par dosage à la ninhydrine selon Patchornik [7]; nous n'avons observé aucun dégagement rapide de CO_2, caractéristique d'un carboxyle en α d'une fonction amine libre. Donc le groupement aminé libre de notre dérivé est bien en α du carbone D. Son point de fusion est 166-169°. Analyse sur le mono sel d'ammonium : $C_{18}H_{25}O_7N_3$, NH_3, 1,5 H_2O, calculé %, C 49,19; H 7,11; N 12,75; trouvé %, C 49,46; H 7,29; N 12,77.

Nous avons estérifié le dérivé (I) par l'alcool benzylique et couplé cet ester avec la Z-L-Ala par la méthode aux anhydrides mixtes. Le dérivé (II) obtenu fond à 157-162. Analyse : $C_{43}H_{48}N_4O_{10}$, calculé %, C 66,14; H 6,19; N 7,17; trouvé %, C 65,98; H 6,28; N 7,26. Par hydrogénation catalytique de ce dérivé (II) on obtient le L-Ala-(D)-*méso*-DAP (D)-L-Ala (III). Le dosage en acides aminés de ce tripeptide selon la méthode décrite dans [3] donne un rapport moléculaire de DAP et d'alanine de 1/2.



Nous avons comparé ce tripeptide (III) avec le même peptide obtenu par action de la leucine-aminopeptidase sur la bis-(L-Ala)-*méso*-DAP-bis-(L-Ala) et dont la structure est bien déterminée [8]. Ces deux peptides ont le même pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D^{20}$ + 24°,7 ± 1°,5 et les mêmes valeurs de R_F 0,13 dans le mélange de composition : *n*-butanol-pyridine-acide acétique-eau (30 : 20 : 6 : 20) et de R_{Ala} de 0,77 dans le mélange [9] : méthanol-pyridine-acide chlorhydrique 10 N-eau (80 : 10 : 2,5 : 17,5).

D'autre part, une incubation du peptide (III) avec un excès de leucine-aminopeptidase ne libère plus l'alanine. La deuxième molécule de L-alanine est donc bien en α du carbone D du *méso*-DAP et l'obtention du tripeptide (III) par l'intermédiaire du dérivé (I) constitue une preuve supplémentaire que la structure du dérivé mono-Z est bien celle de la formule (I).

Il est intéressant de noter que le dérivé (I) permet aussi d'obtenir des peptides non symétriques avec la participation de la fonction amine en α du carbone L. En effet, la fonction amine en α du carbone D peut être protégée par un groupement résistant dans les conditions où le groupement Z est éliminé; après élimination de ce dernier, la fonction amine en α du carbone L devient libre pour être acylée par un acide aminé ou un peptide.

(*) Séance du 18 janvier 1965. Document retiré du pli cacheté n° 14. 665 déposé le 16 mars 1964 ouvert à la demande des auteurs le 11 janvier 1965.

(1) 6e Communication sur les peptides de l'acide α, α'-diaminopimélique; 5e Communication, *voir* (8).

(2) Pour la nomenclature de ces peptides, *voir* (4).

(3) E. Bricas, C. Nicot et E. Lederer, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 44, 1962, p. 115.

(4) C. Nicot et E. Bricas, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1391.

(5) E. Bricas, C. Nicot et J. Van Heijenoort, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1685.

(6) C. Nicot, J. Van Heijenoort, P. Lefrancier, C. Gansser et E. Bricas, *Synthèse des dérivés et peptides symétriques du* méso-*DAP* (en cours de rédaction).

(7) A. Patchornik et Y. Shalitin, *Anal. Chem.*, 33, 1961, p. 1887.

(8) E. Bricas et C. Nicot, *Peptides* (*Proceedings of the 6th European Peptide Symposium*, Athens, Ed. by L. Zervas, Pergamon Press Ltd, London) (sous presse).

(9) L. E. Rhuland, E. Work, R. F. Denman et D. S. Hoare, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4844.

(*Institut de Biochimie.*
Faculté des sciences, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.)

ANTIBIOTIQUES. — *Action d'un* RNA *sur l'activité antibiotique de la streptomycine à l'égard de* Staphylococcus aureus. Note (*) de M. MICHEL FAGUET, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Un RNA non spécifique, ajouté à une culture de *Staphylococcus aureus* soumise à l'action de la streptomycine, s'oppose à cette action. Ce phénomène a été comparé au blocage de l'activité de la streptomycine par le chloramphénicol. Une hypothèse sur le mode d'action est avancée.

Plusieurs travaux ont été consacrés au mode d'action de la streptomycine et à son interférence avec d'autres antibiotiques tels que le chloramphénicol. Dans cette Note, nous avons recherché si l'action de la streptomycine à l'égard de *Staphylococcus aureus* était modifiée par l'introduction d'un RNA dans le milieu de culture (RNA de levure). Il nous a paru intéressant pour étudier les différentes interférences possibles et les comparer avec celles produites par d'autres antibiotiques ou substances variées, de nous placer aux concentrations limites pour lesquelles il existe encore une courbe de croissance du germe sensible, mais dont le taux de croissance est très diminué par rapport à la culture témoin. La technique d'étude de la multiplication microbienne par enregistrement automatique des courbes de croissance que nous avons mise au point dans notre laboratoire et dont nous avons donné ailleurs la description ([1]), nous a paru être la méthode de choix, puisqu'elle permet de déceler et de mesurer des différences, même très faibles, dans l'action antimicrobienne de l'antibiotique.

Matériel et techniques. — 1° Nous avons utilisé un staphylocoque doré (souche Oxford), provenant de la collection de l'Institut Pasteur, et conservé sur peptone gélosée. Le milieu liquide employé est l'eau peptonée à 3 % (peptone SC) et glucosée à 3 ‰; le pH était ajusté à 7,2; 2° le RNA utilisé a été isolé de la levure ([2]); 3° nous avons employé la technique des enregistrements continus des courbes de croissance microbienne par le microbiophotomètre électronique « M. E. C. I. », technique que nous avons mise au point et dont nous avons donné, par ailleurs, le principe ([1]). L'étude de ces courbes, après étalonnage de l'appareil, nous a permis de déterminer pour chaque culture, le temps de division (en minutes) entre certaines limites de la phase exponentielle de croissance (tableau I).

Résultats et discussion. — Les résultats sont concordants pour de nombreuses séries expérimentales, dont nous ne pouvons donner ici le détail que pour les sept premières (tableau I).

Pour chaque culture soumise à l'action d'un ou plusieurs composés, on a calculé, à partir des données fournies par les courbes d'enregistrement, le temps de division des germes, pour la partie moyenne de la phase

exponentielle de croissance. La comparaison des chiffres trouvés nous a permis de mettre en évidence les faits suivants :

TABLEAU I.

Temps de division (mn).

	Témoin.	+ S.	+ S + C.	+ S + RNA.	+ C.	+ C = RNA.	+ S + C + RNA.
Série 1...	43	144	–	86 (60)	60	67 (60)	–
» 2...	50	288	163 (55)	151 (55)	79	76 (65)	–
» 3...	53	264	105	146 (50)	62	–	–
» 4...	45	139	67 (55)	96 (55)	–	–	–
» 5...	50	163	74 (1 à 2)	–	–	–	72 (20)
» 6...	41	216	64 (1 à 2) 55 (15) 67 (50)	172 (1 à 2)	–	–	–
» 7...	43	163	65 (1 à 2)	110 (1 à 2) 88 (20) 96 (55)	–	–	–

Abréviations utilisées dans le tableau et les figures : S, streptomycine; C, chloramphénicol; RNA, acide ribonucléique. Concentrations pour les différentes séries (en μg/ml) : série 1 (S = 2,2 et C = 1,5); série 2 (S = 2,2 et C = 2,5); séries 3, 4 et 5 (S = 2,2 et C = 0,5); séries 6 et 7 (S = 2,6 et C = 0,5). Dans toutes les séries, concentration en RNA = 800 μg/ml. Dans toutes les séries, la streptomycine a été introduite dans la culture au début de l'expérience. Pour les autres composés, si l'addition a été faite aussitôt après la streptomycine, le temps de division n'est suivi d'aucun nombre; s'il s'est écoulé un certain temps entre l'introduction de la streptomycine et celle des composés respectifs, le temps de division est immédiatement suivi d'un nombre entre parenthèses, qui indique ce temps en minutes.

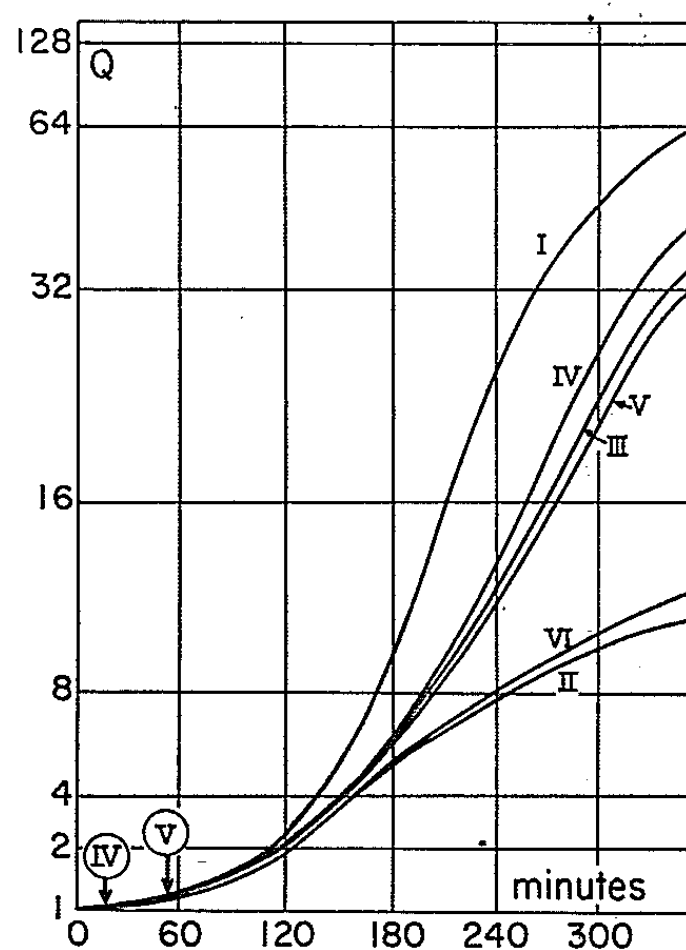


Fig. 1. — Série 6. Culture de *St. aureus* (Oxford). Les courbes représentent : I, culture témoin; les cinq cultures suivantes ont reçu S (2,6 μg/ml) à l'instant 0; les chiffres IV et V entourés d'un cercle représentent respectivement l'introduction de C (0,5 μg/ml) dans les cultures IV et V; C a été ajouté à la culture III à l'instant 0. Dans la culture VI, 800 μg de RNA ont été ajoutés 1 à 2 mn après la streptomycine.

1° L'addition de RNA (à la concentration de 10^{-3}) à une culture de *Staphylococcus aureus*, soumise à la streptomycine, bloque totalement ou partiellement l'action de cet antibiotique suivant les conditions expérimentales. L'intensité du phénomène est fonction de la concentration en RNA. L'action antagoniste du RNA est encore mesurable pour une concentration de $1,6.10^{-4}$. La sensibilité de la technique a permis de déceler des variations relativement faibles de cette action suivant le temps écoulé entre l'addition de streptomycine et celle de RNA. Le maximum d'action serait situé après les 10 premières minutes. D'autres expériences sont nécessaires pour préciser ce point.

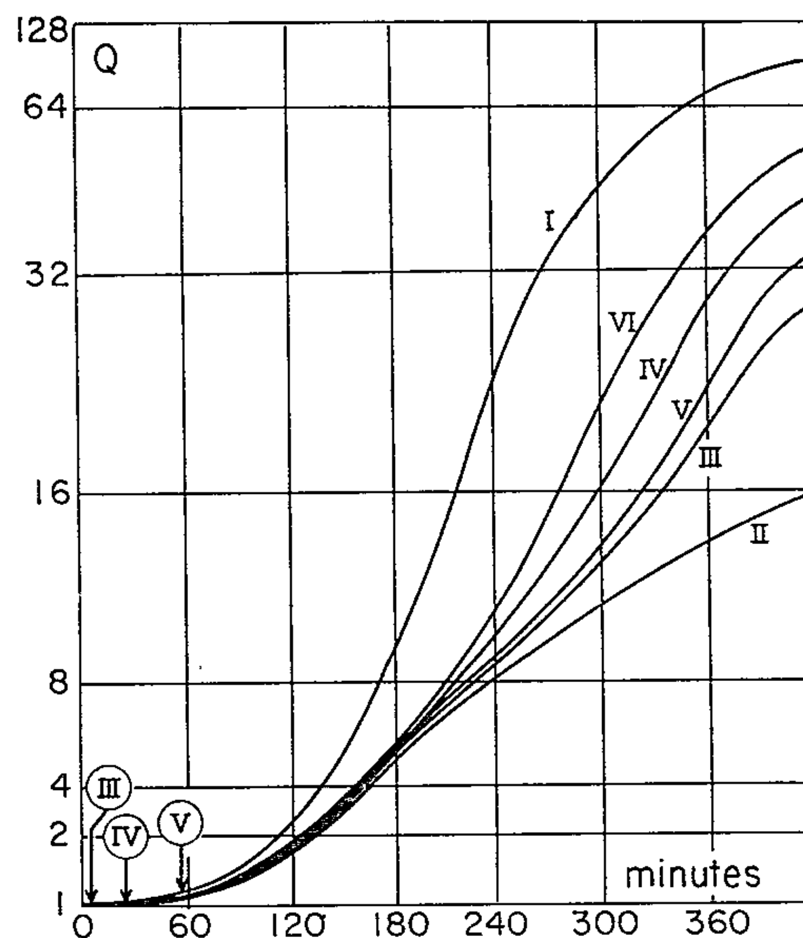


Fig. 2. — Série 7. Culture de *St. aureus* (Oxford). Les courbes montrent l'influence du temps écoulé entre l'introduction dans la culture, de streptomycine (S = 2,6 μg/ml) et celle de RNA (800 μg/ml); III : 1 à 2 mn après S; IV : 20 mn après S; V : 55 mn après S; VI, addition de C (0,5 μg/ml), 2 mn après S.

2° L'addition de RNA à une culture de *St. aureus* (Oxford), soumise au chloramphénicol, s'est montré sans activité sur l'action antibiotique.

3° L'addition de chloramphénicol (à 0,5 μg/ml) à une culture de *St. aureus* soumise à l'action de la streptomycine (2,6 μg/ml) bloque l'activité de cet antibiotique.

L'addition de RNA à une culture de *St. aureus* sensible, soumise à l'action de la streptomycine, agit donc dans le même sens que l'addition de chloramphénicol à la même culture. Or, le rôle fondamental des RNA serait d'intervenir dans la synthèse des protéines tandis que le chroramphénicol bloquerait cette synthèse [3]. Nous avons essayé de donner une explication de cette apparente contradiction.

On sait que la streptomycine attaque les ribosomes et les détruit [4]. De plus, on a montré [5] que des cellules bactériennes de *E. coli*

soumises à l'action de la streptomycine pendant 20 à 50 mn, « excrètent » dans le milieu extérieur, des quantités de nucléotides très supérieures (parfois 10 fois plus) à celles qu'on peut doser dans le milieu intracellulaire. Ce fait montre que l'action de la streptomycine se traduit, en particulier, par une altération de la barrière de perméabilité. On sait aussi que les nucléotides ou leurs dérivés exercent un effet « feedback » sur leur propre biosynthèse.

Si ces faits, constatés avec *E. coli*, se trouvaient vérifiés pour *St. aureus* et si le RNA utilisé dans nos expériences était issu de *St. aureus* (Oxford), on pourrait expliquer l'action antagoniste du RNA à l'égard de l'action de la streptomycine par un effet « feedback » s'opposant à la synthèse du RNA de *St. aureus*, l'arrêt de la synthèse du RNA pourrait alors se traduire par un arrêt de la synthèse des protéines et de ce fait s'opposer à l'action antibiotique de la streptomycine qui a besoin de la synthèse des protéines pour exercer son action ([5]). Mais, pour que cette hypothèse soit applicable à nos résultats, il faudrait admettre que le RNA de levure que nous avons utilisé, puisse exercer le même effet « feedback » sur le RNA de *St. aureus*, que le propre RNA de ce germe.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) M. Faguet, *La photoélectricité dans l'enregistrement de la croissance bactérienne*. Préface de J. Tréfouël, Hermann, Paris, 1941, n° 898; *Ann. Inst. Pasteur*, 97, 1959, p. 177-187.

(2) Nous avons utilisé le nucleic acid sodium salt (yeast) (Ribonucleic acid sodium salt), Mann Research Laboratories, Inc. New York 6, N. Y., n° 2734, L 1941.

(3) C. L. Wisseman Jr, J. E. Smadel, F. E. Hahn et H. E. Hopps, *J. Bact.*, 67, 1954, p. 662-673.

(4) Ch. R. Spott et R. Y. Stanier, *Nature*, 192, 1961, p. 633.

(5) Nitya Anand et B. D. Davis, *Nature*, 185, 1960, p. 22.

(*Institut Pasteur, Service des Bactériophages,*
28, *rue du Docteur Roux, Paris*, 15e.)

CHIMIE MICROBIENNE ET PHARMACODYNAMIE. — *Un antibiotique formé de deux groupes de composants à synergie d'action : la pristinamycine.* Note (*) de MM. **Jean Preud'homme, André Belloc, Yvan Charpentié** et **Paul Tarridec**, présentée par M. Marcel Delépine.

Un antibiotique formé de deux groupes de composants à synergie d'action, le 7.293 R. P., que nous avons appelé pristinamycine, a été isolé à partir des cultures d'une souche de *Streptomyces pristinæspiralis* (n° 5.647 de notre collection) (*).

Le microorganisme a été cultivé sur un milieu classique à base de saccharose, farine de soja et sels minéraux; le filtrat neutre de culture a été extrait au chlorure de méthylène dont la solution concentrée, traitée au charbon actif et précipitée à l'hexane, a fourni la pristinamycine.

L'antibiotique ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre blanchâtre, très faiblement soluble dans l'eau. Il inhibe fortement la croissance des germes Gram-positifs et à un moindre degré des Gram-négatifs; sa toxicité est très faible et son activité *in vivo* excellente, principalement vis-à-vis de l'infection staphylococcique [1].

L'analyse par des méthodes chromatographiques nous a montré que la pristinamycine est formée d'un mélange de deux groupes de composants, dont les proportions varient d'un lot à l'autre dans certaines limites :

Groupe I.	Pristinamycine I_A (ou 12.535 R. P.).........	15 à 30 %
	» I_B (ou 13.919 R. P.).........	5 à 10
Groupe II.	» II_A (ou 12.536 R. P.).........	45 à 60
	» II_B (ou 13.920 R. P.).........	5 à 10

Ces composants isolés par chromatographie ou par d'autres méthodes ne montrent, pris séparément, qu'une très faible activité antibactérienne, alors que le mélange d'un constituant d'un groupe avec l'un des constituants de l'autre groupe présente une activité très supérieure à celle qui résulterait d'une simple addition d'effet. Ces propriétés particulières ainsi que les caractéristiques physicochimiques des constituants ultérieurement isolés, indiquent que la pristinamycine appartient à la même famille d'antibiotiques que la streptogramine [2], la synergistine [3], l'ostréogrycine [4], la staphylomycine [5], la mikamycine [6] et la vernamycine [7].

En ce qui concerne la pristinamycine, les proportions des constituants des groupes I et II sont proches de celles qui correspondent à la synergie maximale; cette composition favorable est la cause de l'activité remarquable de la pristinamycine *in vitro* et *in vivo*.

La chromatographie sur papier permet de mettre en évidence les deux groupes de constituants; en développant à 30°, dans le sens descendant avec la phase supérieure du mélange benzène-méthanol-eau

(100 : 45 : 55 en volume) et en révélant en double sur plaques de gélose nutritive ensemencées avec *Staphylococcus aureus* 209 P et *Bacillus subtilis*, les groupes I et II sont respectivement caractérisés par des R_f de 0,5 et 0,1. Les deux composants du groupe I sont aisément distingués par chromatographie sur couches minces de Kieselgel préparé selon Stahl, en développant avec le mélange chloroforme-méthanol (95 : 5 en volume); en observant le chromatogramme en lumière de Wood, les deux constituants I_A et I_B sont caractérisés respectivement par des R_f de 0,3 et 0,2.

Les deux constituants du groupe II sont mis en évidence par chromatographie sur papier imprégné de solution tampon phosphate M/15 à pH 4,8 en développant à 30°, dans le sens descendant avec la phase supérieure du mélange acétate d'isoamyle-*n*-butanol-eau (98 : 2 : 25 en volume); en révélant sur plaque de gélose nutritive ensemencée avec *Sarcina lutea*, les constituants II_A et II_B ont des R_f de 0,75 et 0,55.

Les deux groupes de constituants peuvent être aisément fractionnés. En mettant la pristinamycine en suspension dans l'acétate d'éthyle, les composants du groupe II se séparent sous forme d'insoluble; pour obtenir les composants du groupe I, la solution dans l'acétate d'éthyle est extraite par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique N/2, la solution aqueuse résultante est extraite par l'acétate d'éthyle à pH 6, puis la solution est concentrée et précipitée à l'hexane.

Les pristinamycines I_A et I_B sont séparées de leur mélange par distribution à contre-courant avec un appareil de Craig. En utilisant comme solvants les phases séparées du mélange méthanol-benzène-chloroforme-eau (30 : 25 : 15 : 7 en volume), les coefficients de partage des pristinamycines I_A et I_B sont respectivement de 0,15 et 0,35. Après isolement des fractions apparaissant pures d'après la courbe de répartition, la pristinamycine I_A est cristallisée dans le méthanol et la pristinamycine I_B dans l'acétate d'éthyle par dissolution à reflux et refroidissement.

Ces deux produits qui sont cristallisés sous forme d'aiguilles incolores de F_{inst} 260-262° (pristinamycine I_A) et 192-193° (pristinamycine I_B) répondent à la composition suivante (%) :

	C.	H.	O.	N.
Pristinamycine I_A, trouvé	61,95	6,40	18,60	12,55
Calculé pour $C_{45}H_{54}O_{10}N_8$	62,33	6,28	18,46	12,93
Pristinamycine I_B, trouvé	61,35	6,50	18,95	12,60
Calculé pour $C_{44}H_{52}O_{10}N_8$	61,96	6,15	18,75	13,13

Le spectre ultraviolet, à partir de solutions dans le méthanol, est caractérisé par des maximums d'absorption aux longueurs d'onde suivantes :

Pristinamycine I_A	λ (nm)	360	305	262
	$E^{1\%}_{1\,cm}$	14	101	217
Pristinamycine I_B	λ (nm)	355	305	255
	$E^{1\%}_{1\,cm}$	27	84	221

Pouvoir rotatoire : Pristinamycine I_A, $[\alpha]_D^{23}$ —63° ($c = 1$, méthanol); Pristinamycine I_B, $[\alpha]_D^{23}$ —53° ($c = 1$, méthanol).

Les pristinamycines I_A et I_B sont des peptides; leur hydrolyse à l'acide chlorhydrique 6N, suivie de chromatographie sur papier ([8]), permet de caractériser dans les deux corps les acides aminés constitutifs suivants : thréonine, acide céto-4 pipécolique, acide α-aminobutyrique, phénylglycine, paraméthylamino ou paradiméthylamino N-méthylphénylalanine, proline et acide hydroxy-3 picolique.

En admettant, par analogie avec les produits du même groupe, que la molécule de ces constituants ne renferme qu'une molécule de chacun de ces aminoacides, le dosage des groupements N—CH_3 indique que la pristinamycine I_A renferme une molécule de *p*-diméthylamino N-méthylphénylalanine et la pristinamycine I_B une molécule de *p*-méthylamino N-méthylphénylalanine.

L'ensemble de ces propriétés et la comparaison avec un échantillon authentique de mikamycine B permettent de conclure à l'identité de :

— la pristinamycine I_A avec la mikamycine B, le PA 114 B 1, l'ostréogrycine B et la vernamycine B α;

— la pristinamycine I_B avec l'ostréogrycine B_2 et la vernamycine B_β qui sont des lactones cyclopeptidiques dont la structure a été établie [([7]), ([9]), ([10])].

Ces deux constituants sont, par conséquent, différents de la staphylomycine S ([*]).

Les pristinamycines II_A et II_B sont séparées de leur mélange également par distribution à contre-courant; en utilisant le même mélange de solvants que pour les constituants I_A et I_B, les coefficients de partage des pristinamycines II_A et II_B sont respectivement de 0,8 et 1,2. Après isolement, le composant II_A est cristallisé dans l'acétate d'éthyle; le composant II_B est reprécipité à l'état amorphe.

Les deux produits qui sont blancs ont la composition suivante (%) :

	C.	H.	O.	N.
Pristinamycine II_A	63,25	6,60	23,05	8,15
» II_B	61,90	6,95	21,60	7,70
Calculé pour $C_{30}H_{37}O_8N_3$	63,49	6,56	22,55	7,40

Le spectre ultraviolet, déterminé à partir de solutions dans le méthanol, est caractérisé par les absorptions suivantes :

Pristinamycine II_A	λ (nm)	268 (infl.)	220-230 (max.)
	$E_{1\,cm}^{1\,\%}$	196	620
Pristinamycine II_B	λ (nm)	325 (infl.)	230
	$E_{1\,cm}^{1\,\%}$	54	550

La pristinamycine II_A présente un pouvoir rotatoire notable $[\alpha]_D^{23} - 209^o$ ($c = 1$, éthanol), alors que dans les mêmes conditions la II_B n'a pas de pouvoir rotatoire.

L'examen de ces propriétés indique que la pristinamycine II_A appartient au même groupe que l'ostréogrycine A, le PA 114 A, la staphylomycine M 1 et la mikamycine A. Ces corps qui sont des lactones macrocycliques ont initialement été considérés comme identiques [11], alors que des comparaisons directes amènent maintenant à différencier la mikamycine A des trois premiers antibiotiques dont l'identité est confirmée et la structure établie [10]. Une comparaison directe avec la mikamycine A nous a montré que la base II_A a un comportement chromatographique semblable à celle-ci. Dans l'état de pureté à laquelle ont été actuellement amenés les corps de ce groupe et d'après les propriétés physicochimiques mentionnées, la pristinamycine II_A ne peut être identifiée avec certitude aux antibiotiques décrits. La II_B qui se classe dans la même famille de corps paraît se différencier des antibiotiques décrits.

L'activité *in vivo* de la pristinamycine est supérieure à celle du mélange réalisé avec des proportions correspondantes de composant I_A et de composant II_A cristallisés [12]. Ce phénomène est corroboré par des teneurs sériques plus élevées en constituants du groupe II, lorsque la pristinamycine est administrée à la place du mélange reconstitué des pristinamycines I et II pures [13].

(*) Séance du 21 décembre 1964.

(*) Déposée par nos soins aux *North Regional Research Laboratories*, de Peoria, où elle a été enregistrée sous le sigle N. R. R. L. 2.958.

(1) F. Bénazet, C. Cosar, M. Dubost, L. Julou et D. Mancy, *Semaine des Hôpitaux* (Semaine thérapeutique), 38, 1962, p. 13.

(2) Charney, Fisher, Curran, Machlowitz et Tytell, *Antibiotics and Chemotherapy*, 3, 1953, p. 1283.

(3) W. D. Celmer et B. A. Sobin, *Antibiotics annual*, 1955-1956, p. 437.

(4) S. Ball, B. Boothroyd, K. Lees, A. Raper et E. Lester Smith, *Biochem. J.*, 68, 1958, 24 P.

(5) Vanderhaeghe, Van Dijck, Parmentier et De Somer, *Antibiotics and Chemotherapy*, 11, 1957, p. 606.

(6) Arai, Nakamura, Sakagami, Fukuhara et Yonehara, *J. Antibiotics* (Japan), 9 A, 1956, p. 193; Arai, Karasawa, Nakamura, Yonehara et Umezawa, *J. Antibiotics* (Japan), 11 A, 1958, p. 14 et 21.

(7) M. Bodanszky et M. Ondetti, *Abstracts 3th Conf. Antibiotics*, Washington, 1963, p. 15.

(8) Vanderhaeghe et Parmentier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4414.

(9) Watanabe, *J. Antibiotics* (Japan), 14 A, 1961, p. 14.

(10) Lord Todd, *Symposium Intern. Chimie organique*, Bruxelles, 1962, p. 58.

(11) Hobbs et Celmer, *Nature*, 187, 1960, p. 598.

(12) F. Bénazet et C. Cosar, A paraître.

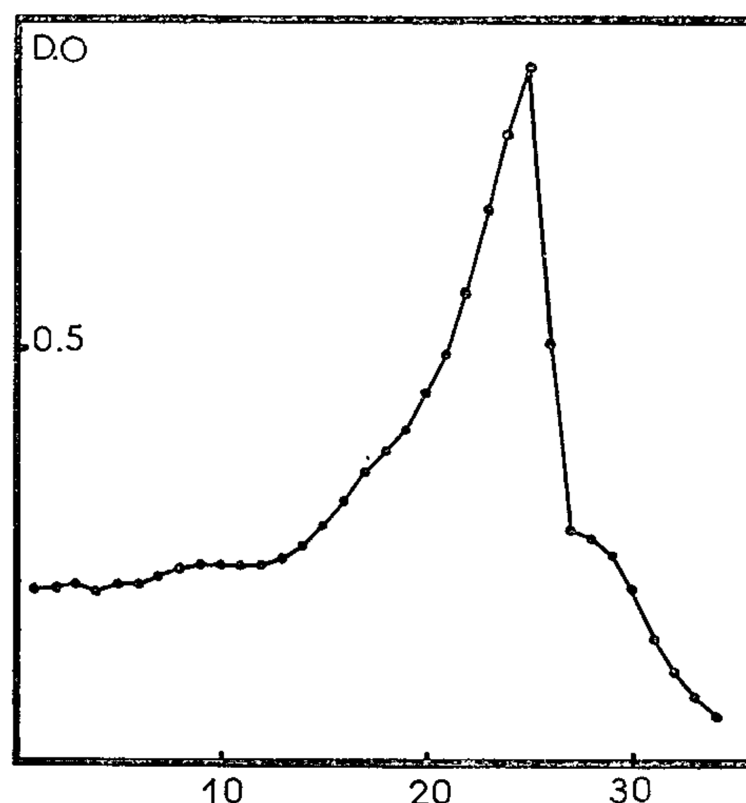
(13) M. Dubost et C. Pascal, A paraître.

(*Laboratoire de Recherches des Usines chimiques Rhône-Poulenc de Vitry-sur-Seine.*)

VIROLOGIE. — *Remaniement des acides ribonucléiques dans les cellules* KB *porteuses d'une infection latente due à* Myxovirus parainfluenzæ I (*virus Sendaï*), *au moment de la production induite de virus infectieux.* Note (*) de MM. **Louis Colobert** et **Pierre Louisot**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Deux traitements par la trypsine effectués sur des cellules KB porteuses d'une infection latente à virus Sendaï provoquent une production massive de virus infectieux en même temps qu'un remaniement des acides ribonucléiques, comportant la synthèse d'une quantité importante d'acide ribonucléique, la réapparition des deux classes 23 S et 16 S d'acide ribonucléique ribosomique et l'apparition d'une fraction d'acide ribonucléique lourd vraisemblablement d'origine virale.

Dans les cellules KB non proliférantes en état d'infection latente par *Myxovirus parainfluenzæ I* (virus Sendaï) la quasi-totalité de l'acide ribonucléique (RNA) se trouve sous la forme d'une classe unique de constante de sédimentation comprise entre 5 et 7 S (*fig.* 1). Colobert et Louisot [1] ont montré sur les cellules KB normales que ce RNA 5-7 S se constituait vraisemblablement à partir des RNA 23 S et 16 S mis en évidence au cours de la phase de croissance active et constituait une réserve de RNA de faible poids moléculaire. Lorsque les cellules infectées sont décollées de la paroi des flacons par action de la trypsine, une première fois au 5e jour, puis une seconde fois au 6e jour après l'installation de la latence virale, avec apport de milieu neuf à chaque remise en suspension, on observe d'une part une production intracellulaire massive de virus infectieux pour l'embryon de Poulet comme l'ont montré Demont et



Sédimentation dans un gradient de concentration de saccharose 5-20 % du RNA total de cellules KB.

Fig. 1. — Cellules KB en état d'infection latente par le virus Sendaï, en phase stationnaire de culture (5e jour).

coll. [(2), (3)] et Colobert et Berkaloff (4) et, d'autre part, un remaniement très important des RNA cellulaires. Au bout de 24 h après le second traitement, la quantité de RNA total est triple de celle obtenue avec le même nombre de cellules témoins. Les RNA ribosomiques des classes 23 S et 16 S, normalement absents des cellules en phase stationnaire de croissance, réapparaissent, alors que la fraction 5-7 S a totalement disparu ou se trouve en voie de disparition (*fig.* 2). Le RNA de transfert augmente de manière importante. Enfin le (2-^{14}C)-uracile, apporté immédiatement après le second traitement par la trypsine, rend radioactive une petite quantité de RNA plus lourd que le RNA 23 S (*fig.* 2).

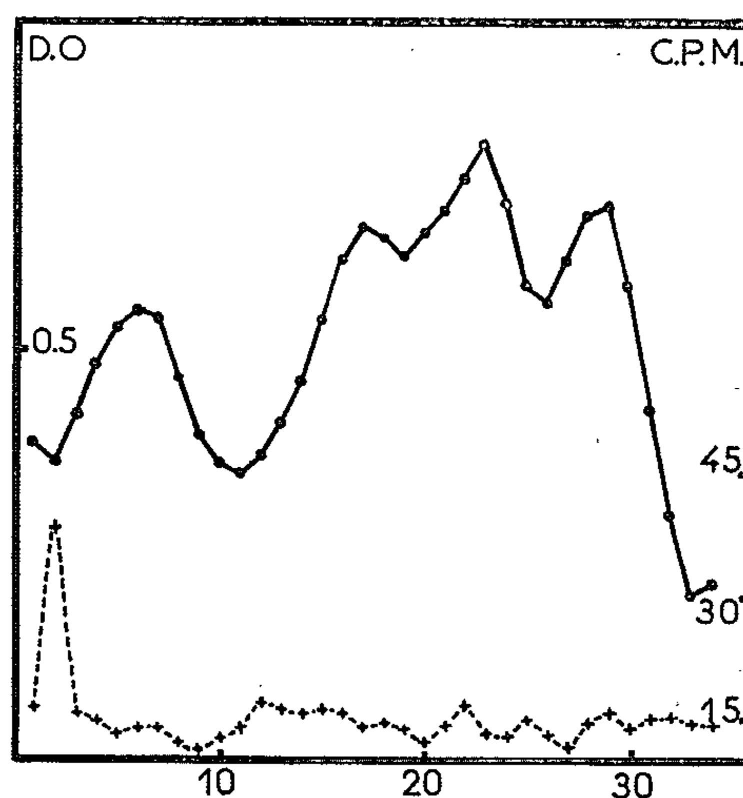


Fig. 2. — Cellules KB infectées, après double traitement par la trypsine et marquage au (2-^{14}C)-uracile.

Il est remarquable que seuls les traitements par la trypsine soient capables de déclencher à la fois la production de virus infectieux et le remaniement des RNA, et que ces deux phénomènes soient étroitement liés. Le décollement des cellules par l'acide éthylène-diamine-tétracétique (E. D. T. A.) ou par un moyen mécanique n'induit pas la production de virus. Corrélativement ces méthodes ne provoquent ni le remaniement des RNA, ni l'apparition d'une fraction marquée.

L'augmentation importante de la quantité globale de RNA au moment de la formation du virus est un fait qui a déjà été signalé par Maasab et coll. (5) dans le cas du virus poliomyélitique et par Ackermann et coll. (6) dans le cas du virus vaccinal, se développant dans des cellules en phase stationnaire de croissance; en revanche elle n'a pas été retrouvée par Darnell et coll. (7), ni par Salzman et coll. (8) dans la cas du virus poliomyélitique se développant dans des cellules en phase de croissance active. L'état physiologique de la culture cellulaire paraît donc d'une très grande importance, mais on ignore si cette surproduction de RNA est nécessaire à la production du virus ou si elle en est la conséquence.

L'absence de marquage isotopique des RNA 23 S et 16 S nouvellement synthétisés est en faveur de l'idée que ceux-ci se reconstituent aux dépens de la fraction 5-7 S. La fraction de RNA marqué plus dense que le RNA 23 S est vraisemblablement d'origine virale puisqu'elle n'apparaît pas lorsque les cellules non infectées sont soumises au même traitement. Son faible marquage peut s'expliquer par la très faible teneur des *Myxovirus* en RNA.

Le mécanisme de l'action de la trypsine et la raison pour laquelle cet enzyme est le seul facteur, parmi ceux essayés, doué de pouvoir inducteur, restent encore obscurs. La trypsine ne semble pas intervenir par destruction d'une substance inhibitrice du développement viral présente dans le milieu de culture, puisque le seul remplacement de celui-ci par du milieu neuf n'a aucun effet inducteur. Par contre, le double traitement par la trypsine bouleverse les mécanismes cellulaires de régulation de la synthèse des acides ribonucléiques. Tout se déroule comme si, dans les cellules porteuses de virus latent, les potentialités de ce dernier pouvaient s'exprimer à la faveur du remaniement indispensable des RNA de la cellule, déviant partiellement le mécanisme normal de replication des RNA et induisant de ce fait la biosynthèse du RNA viral et des autres constituants du virus infectieux.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) L. Colobert et P. Louisot, *Biochim. Biophys. Acta*, 91, 1964, p. 675.
(2) G. Demont, A. Berkaloff et L. Colobert, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 421.
(3) G. Demont, A. Berkaloff et L. Colobert, *Ann. Inst. Pasteur*, 104, 1963, p. 26.
(4) L. Colobert et A. Berkaloff, *Ann. Inst. Pasteur*, 106, 1964, p. 581.
(5) H. F. Maasab, P. C. Loh et W. W. Ackermann, *J. Exptl. Med.*, 106, 1957, p. 641.
(6) W. W. Ackermann et P. C. Loh, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 88, 1960, p. 1298.
(7) J. E. Darnell Jr., H. Eagle et T. K. Sawyer, *J. Exptl. Med.*, 110, 1959, p. 445.
(8) N. P. Salzman, R. Z. Lockart et E. D. Sebring, *Virology*, 9, 1959, p. 244.

(*Centre de Recherches du Service de Santé des Armées, Division de Microbiologie, Lyon, Rhône.*)